Münster 1936 No 51 Phil DiSS

Physik

Ueber den Ausbau der volumenometrischen Methode zur Untersuchung der Adsorption und über Adsorption von Gasen an Blei und Zinn

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster

vorgelegt von

A. Raters

aus Recklinghausen

Münster i. Westf.

Druck: Heinrich Buschmann, Münster i. W., Drubbel

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Mai 1933

Dekan: Herr Prof. Dr. A. Eitel
Referent: Herr Priv. Doz. Dr. F. Durau
Korreferent: Herr Geheimrat Prof. Dr. G. C. Schmidt

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner lieben Tante und meinem lieben Onkel
in Dankbarkeit gewidmet!

Einleitung.

Im Zusammenhang mit der Erforschung der Katalyse sind Adsorptionsmessungen an Metallen meistens an reduzierten oder gefällten Metallpulvern angestellt worden. F. Durau und C. H. Teckentrup [1]) haben gezeigt, welche Einwände man gegen die Adsorptionsmessungen an einem durch Reduktion hergestellten Eisenpulver machen kann. Zu welchen einander widersprechenden Ergebnissen man bei Verwendung von durch Reduktion hergestellten Nickelpulvern bei der Untersuchung der Gasbindung von Wasserstoff kommt, zeigen die Untersuchungen von Gauger und Taylor [2]), Nikitin [3]) und Benton u. White [4]). Nicht einmal in der Temperaturabhängigkeit der Isothermen wird eine Uebereinstimmung gefunden. Die Struktur und Oberflächenbeschaffenheit des Pulvers, das nicht reduzierte Salze und Gase enthält und von letzteren durch Erhitzen bei höheren Temperaturen wegen der Gefahr des Zusammensinterns und des dadurch bedingten Verlustes an Adsorptionsvermögen nicht vollständig befreit werden kann, wird sicherlich eine andere sein als die von kompaktem Nickel. An Metallpulvern, die durch Reduktion gewonnen sind, ist die Gasbindung das Ergebnis mehrerer Vorgänge. Wie schwierig es ist, zu entscheiden, um welche Art der Gasbindung es sich handelt und in welchem Betrage die verschiedenen Arten, falls sie gleichzeitig stattfinden, auftreten, zeigen die Vorträge und Diskussionen der Jahresversammlung 1932 der Faraday Society. [5])

Auch bei den Edelmetallen, die meistens in Form von Palladiumschwamm, Osmiumschwamm usw. verwandt werden, sind vollständig einwandfreie Versuchsverhältnisse nicht vorhanden

[1]) F. Durau u. C. H. Teckentrup, Ann. d. Phys. 12, 927, 1932.
[2]) A. W. Gauger u. A. S. Taylor, Journ. Amer. Chem. Soc. 45, 924, 1923.
[3]) N. Nikitin, Z. f. anorg. u. allg. Chem. 154, 137, 1926.
[4]) A. F. Benton u. T. A. White, Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 2332, 1930.
[5]) Trans. Farad. Soc. 28, 129—447, 1932.

gewesen [6]). Es sei auf die Behandlungsweise hingewiesen, die Benton [7]) an dem von ihm verwandten Platinschwarz vor Beginn seiner Messungen vornimmt. Beim Palladiumschwamm läßt sich das Wasser nicht vollständig austreiben, das ebenso wie Fremdsalze, Gase und Dämpfe das Adsorptionsvermögen qualitativ und quantitativ beeinflussen und eine Gasbindung durch Chemosorption verursachen kann, die an einem reinen Metall nicht beobachtet wird.

Um diese Einwände zu vermeiden [8]), [9]), müssen als Adsorbentien chemisch einheitliche Stoffe benutzt werden, die von Verunreinigungen befreit und durch Schmelzen im Hochvakuum entgast werden, damit die Verunreinigungen und Gase das Adsorptionsvermögen des reinen Stoffes nicht ändern und damit nicht die gelösten Gase zur Oberfläche wandern und entweder in den Gasraum abgegeben werden oder die Oberfläche absättigen. Weiter ist zu fordern, daß die Oberfläche im Hochvakuum oder in einem Gase erzeugt wird, das rein absorbiert wird und sich infolgedessen durch bloßes Evakuieren von der Oberfläche entfernen läßt. CO_2 wird von Eisen und ebenso von den in dieser Untersuchung benutzten Metallen Pb und Sn bei Zimmertemperatur chemosorbiert. Um eine Bedeckung der Adsorbensoberfläche mit derartigen chemosorbierten Verbindungen zu verhüten, dürfen Adsorbensoberflächen der Metalle Fe, Pb und Sn wegen des CO_2-Gehalts der Atmosphäre nicht an der Luft hergestellt werden. Die übliche Methode besteht darin, die mit der Luft in Berührung gekommenen Oberflächen durch Erhitzen im Hochvakuum zu entgasen. Es ist denkbar, daß eine Oberfläche, an der Chemosorptionen stattgefunden haben, sich auf keine Art und Weise in den ursprünglichen Zustand bringen läßt, von den chemosorbierten Verbindungen nicht vollständig zu befreien ist oder eine andersartige Oberflächenbeschaffenheit, etwa eine aufgerauhte oder schwammartige Struktur annimmt, an der andere Ergebnisse erzielt werden wie an einer einwandfreien. So werden N_2 und C_2H_8 von einem unter N_2 hergestellten Eisenpulver rein und augenblicklich absorbiert, dagegen tritt an einer Eisenoberfläche, die CO_2, C_2N und O_2 chemosorbiert hat und dann im Hochvakuum bei 560° entgast worden ist, zu der Adsorption der Gase N_2 und C_3H_8 noch eine geringe, allmählich stattfindende Chemosorption

---

[6]) vgl. das Kapitel „Sorption by Metals" in Mc Bain „The Sorption of Gases and Vapours by Solids".

[7]) A. F. Benton, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 1850, 1926.

[8]) F. Durau u. A. Horn, Naturw. 21, 528, 1933, Z. f. Phys. 98, 198, 1935.

[9]) F. Durau, Ann. d. Phys. 87, 307, 1928.

hinzu [10]). Derartige Beobachtungen legen dar, mit welcher Sorgfalt die Oberflächen von Adsorbentien zu erzeugen sind.

F. Durau und C. H. Teckentrup haben die Forderungen zu verwirklichen gesucht, indem sie hochvakuumgeschmolzene Elektrolyteisen unter Stickstoff pulverten und an diesem Pulver die Adsorption von Gasen untersuchten. Da das von der Firma Heräus bezogene hochvakuumgeschmolzene Elektrolyteisen sich nicht als gasfrei erwies, wurden für die vorliegende Untersuchung als Adsorbentien Pb und Sn gewählt, da wegen ihrer tiefen Schmelzpunkte auf eine leichtere Entgasbarkeit zu hoffen war. Die beiden unedlen Metalle, die derselben Gruppe des periodischen Systems angehören, wurden unter Stickstoff, der auf Grund der weiter unten besprochenen Adsorptionsmessungen von beiden Metallen rein adsorbiert wird und durch Evakuieren von der Oberfläche befreit werden kann, durch Zersägen gepulvert und an diesen die Art der Bindung einer Reihe von Gasen untersucht.

Bei Verwendung poröser Adsorbentien lassen sich infolge der großen Oberfläche die adsorbierten Gasmengen leicht messen, so daß Versuchsfehler nur wenig zur Geltung kommen. Anders liegen die Verhältnisse bei der Untersuchung der Adsorption an kompakten Adsorbentien, bei denen die Oberfläche nach den Verfahren, die ein Adsorbens von definierter und einwandfreier Oberflächenbeschaffenheit liefern, nicht beliebig groß gemacht werden kann. Hier spielen Versuchsfehler eine beträchtliche Rolle, wie aus den Adsorptionsmessungen der Kohlenwasserstoffe CH_4, C_2H_6 und C_3H_8 an NaCl ersichtlich ist, wogegen bei den Gasen SO_2 und NH_3 der übliche Verlauf gefunden wurde [11]). Den gegen die Abszissenachse konvexen Verlauf der CH_4-, C_2H_6- und C_3H_8- Adsorptionsisothermen konnte F. Durau aufklären, als er mit dem Gase SO_2 einen Blindversuch machte, d. h. einen Versuch, der genau so ausgeführt wurde wie ein Adsorptionsversuch, bei dem jedoch das Adsorbens fehlte. Auf Grund dieses Versuches, der einen ähnlichen Verlauf nimmt wie er in Figur 6 gezeichnet ist, ergab sich die Forderung, die gemessenen Adsorptionsisothermen mit Hilfe von Blindversuchen zu korrigieren. Ueber die Gründe, die die Korrektion erforderlich machen, hat F. Durau [12]) schon kurz berichtet und seit dem Abschluß dieser Dissertation in einer weiteren Untersuchung die volumenometrische Methode so weit ausgebaut, daß ihr als einzige Annahme die Richtigkeit der Loschmidtschen Zahl zu Grunde liegt. Die Notwendigkeit, die gemessenen Adsorptionsisothermen durch Blindversuche zu

[10]) F. Durau und C. H. Teckentrup, Ann. d. Phys. 12, 927, 1932.
[11]) F. Durau, Ann. d. Phys. 87, 307, 1928.
[12]) F. Durau, Z. f. phys. Chem. A. 156, 195, 1931.

korrigieren, ist aus den Untersuchungen von F. Durau und F. Durau u. C. H. Teckentrup [12]) ersichtlich. Auf Veranlassung des Herrn Privatdozenten Dr. Durau unterzog ich mich der Aufgabe, festzustellen, von welchen Faktoren der Verlauf der Blindkurven abhängig ist. Ueber das Ergebnis soll zuerst berichtet werden. Anschließend wird auf die Adsorptionsmessungen an Blei und Zinn eingegangen.

Ausbau der volumenometrischen Methode.

Für die Messungen dieser Untersuchung wurde die von F. Durau [11]) konstruierte Apparatur benutzt, bei der auf die Bestimmung des Volumens der Apparatur und auf die Konstanz der Versuchstemperatur große Sorgfalt gelegt wurde. In den Untersuchungen von F. Durau [11]) und F. Durau u. C. H. Teckentrup [13]) ist die Versuchsführung beschrieben, nach der die gemessenen Adsorptionsisothermen und auch die Biindversuche, bei denen im Adsorptionsgefäß kein Adsorbens vorhanden war, ausgeführt wurden. Es sei auf die Abhandlung von F. Durau [14]) hingewiesen, in der Versuchsapparaturen und Versuchsführung eingehend besprochen werden.

Derartige Blindversuche sind mit den Gasen N_2, He, Ar, H_2, O_2, CO, NO, N_2O, CO_2, SO_2, NH_3, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_2H_4, C_3H_6, C_2H_2 und CH_3Cl aufgenommen worden. Um festzustellen, welche Faktoren einen Einfluß auf den Verlauf der Blindkurven haben, wurden die Blindversuche mit verschieden großem Volumen des Adsorptionsgefäßes — die Volumina betrugen 231, 862, bzw. 130, 277 bzw. 65, 637 ccm — ausgeführt. Weiter wurde die Versuchsführung in dem Sinne variiert, daß die Beträge der eingeleiteten Gasmengen und in engem Zusammenhang damit die Zahl der Gaseinleitungen geändert wurde, so daß die Lage der Gleichgewichtsdrucke, bei denen in den eigentlichen Adsorptionsmessungen die Adsorption festgestellt wird, verschieden gewählt wurde. Vor allem wurden bei den Blindversuchen die Anfangsdrucke einmal möglichst klein, dann auch möglichst groß gewählt. Vor der Wiederholung einiger Blindversuche wurden die Hähne der Versuchsapparatur neu gefettet, um festzustellen, ob sich dadurch der Verlauf der Blindkurven änderte. Um die Reproduzierbarkeit der Blindversuche nachzuweisen, wurden die Blindversuche unter einer möglichst gleichen Versuchsführung wiederholt. Von

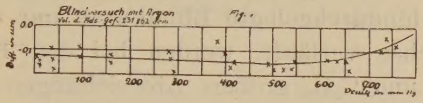
---

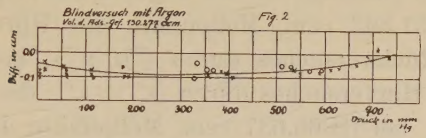
[13]) F. Durau u. C. H. Teckentrup, Ann. d. Phys. 12, 927, 1932.

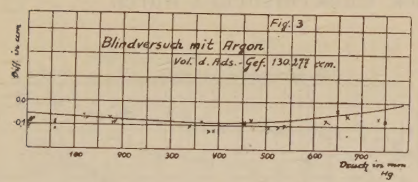
[14]) F. Durau, Ueber den Ausbau der volumenometrischen Adsorptionsmethode.

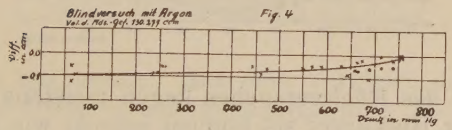
den 44 aufgenommenen Blindversuchen sind einige in den Figuren 1 bis 8 wiedergegeben.

Als charakteristischer Versuch für die Blindversuche mit den Gasen N_2, He Ar, H_2, O_2, CO, NO und CH_4 sind die in Figur 1—4 dargestellten Versuche mit Argon wiedergegeben. Das Volumen des Adsorptionsgefäßes betrug bei der Figur 1—231.862- ccm und in den Figuren 2, 3 und 4—130.277- ccm. Bei vollständig gleicher Versuchsführung konnte der Verlauf der Kurven (Figuren 2 und 3) reproduziert werden. Wie die weiter unten stehenden





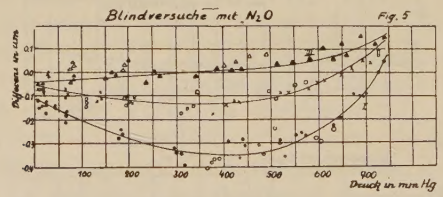




Ausführungen zeigen werden, ist das Durchlegen der Kurve durch den Schwarm der Meßpunkte nicht exakt. Dieser Fehler äußert sich jedoch erst bei den hochsiedenden Gasen und spielt beim Ar ebenso wie beim N_2, He, H_2, O_2, CO und NO keine merkliche Rolle. Aus den Figuren 1 bis 4 ist zu ersehen, daß die Meßpunkte umso mehr streuen, je größer das Volumen des Adsorptionsgefäßes ist, bedingt durch eine fehlerhafte Ablesung des Druckes. Die Meßpunkte der Rückversuche liegen im Streubereich der Hinversuche, so daß Hin- und Rückversuche zusammenfallen. Die Abhängigkeit des Verlaufs der Blindkurven von der Zahl der

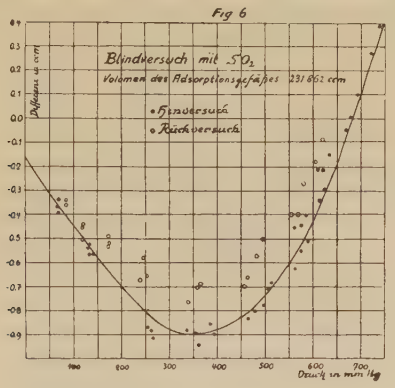
Gaseinleitungen und der jedesmal eingeleiteten Gasmenge kommt in den Figuren 1 bis 4 zum Ausdruck; weit ausgeprägter tritt sie bei den hochsiedenden Gasen in Erscheinung. Die Blindkurven mit den Gasen N_2, He, H_2, O_2, CO, NO und CH_4 zeigen praktisch dasselbe Verhalten. So deckten sich die N_2-Blindversuche mit den Ar-Kurven, falls die Versuchsführung vollständig dieselbe war. Die mit H_2 und He aufgenommenen Blindkurven zeigten denselben Verlauf wie die Ar- bzw. N_2-Kurven, worauf weiter unten eingegangen wird.

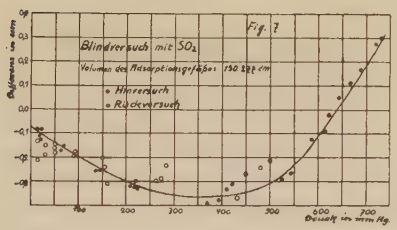
Während bei den tief siedenden Gasen die durch den Schwarm der Meßpunkte hindurchgelegte Blindkurve nur wenig unterhalb der Abszissenachse verläuft, werden bei den Blindkurven der Gase N_2O, CO_2, und C_2H_6 größere Abweichungen beobachtet, wie das aus den N_2O Blindkurven der Figur 5 hervorgeht. (Volumen der Kurve I 231.862 ccm, Meßpunkte des Hinversuches durch ●●●, des Rückversuches durch ○○○, bei II 130,277 ccm, Meßpunkte des Hinversuches durch ×××, des Rückversuches durch □□□, bei III-65,637 ccm, Meßpunkte des Hinversuches durch ▲▲▲, des Rückversuches durch △△△).



Die Meßpunkte des Rückversuches liegen meistens in dem Streuungsbereich der Hinkurve; sie können jedoch, wie aus der Kurve I der Figur 5 ersichtlich ist, oberhalb oder wie es z. B. beim C_2H_6 gefunden wurde, unterhalb der Hinkurve liegen. Diese letzte Beobachtung war reproduzierbar, falls die Versuchsführung vollkommen dieselbe war. Dieselbe Lage der Meßpunkte des Rückversuches wurde beim CH_4 gefunden. Wie die weiter unten stehenden Ausführungen zeigen werden, hängt diese Lage von der Art der Versuchsführung ab. Es soll schon hier betont werden, daß man bei der Diskussion der gemessenen Adsorptionsisothermen nur sehr vorsichtig auf eine Irreversibilität in der Gasaufnahme durch das Adsorbens schließen darf, falls die Meßpunkte der Rückkurve über denen der Hinkurve liegen. Noch eindeu-

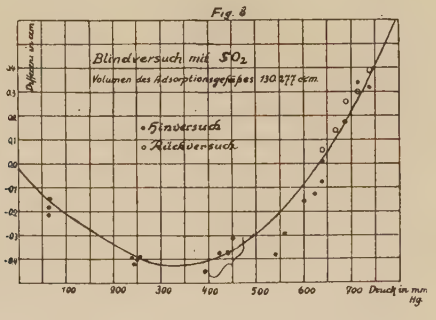
tiger geht dies aus den Blindversuchen mit den Gasen C_3H_8, CH_3Cl, SO_2 und NH_3 hervor, bei denen die Blindkurven sehr erheblich von der Abszissenachse abweichen. Wie die Verhältnisse bei den Blindkurven der hochsiedenden Gase sind, geht aus den Figuren 6—9 hervor. Das Volumen des Adsorptionsgefäßes ist

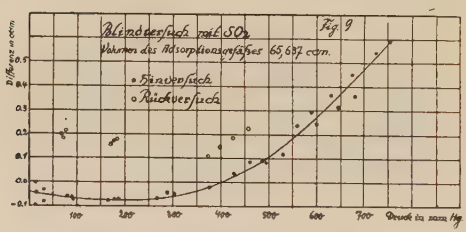




in den Figuren angegeben. Aus dem Vergleich der Blindkurven ergibt sich eine Reihe von Regelmäßigkeiten, die bei den Blindkurven der Gase C_3H_8, CH_3Cl und NH_3 gleichfalls in Erscheinung treten und die zu diskutieren sind. Die Blindkurven entfernen sich umso mehr von der Abszissenachse, je größer das Volumen des Adsorptionsgefäßes ist. Aus dem Vergleich der Figuren 7 und 8, bei denen das Volumen des Adsorptionsgefäßes dasselbe, die Art der Versuchsführung eine andere ist, — die ersten Messungen sind in Figur 7 bei viel geringeren Gleichgewichtsdrucken erfolgt als die in Figur 8 — geht der Einfluß der Versuchsführung hervor. Die Blindkurven der Figuren 7 und 8 haben einen verschieden großen Abstand von der Abszissenachse und schneiden diese bei einem verschiedenen Druck. Diese letzte Erscheinung zeigt sich noch ausgeprägter bei einem Vergleich sämtlicher

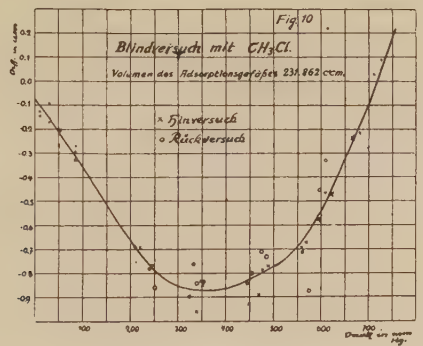
SO_2-Blindkurven (Figuren 6, 7, 8 u. 9). Je kleiner das Volumen des Adsorptionsgefäßes ist, umso näher liegt der Schnittpunkt der Blindkurven mit der Abszissenachse am Nullpunkt. Weiter ist eine Einheitlichkeit der Lage der Meßpunkte der Rückkurven zu der der Meßpunkte der Hinversuche nicht vorhanden. Während die Meßpunkte des Hin- und Rückversuches der Figur 7 sich in demselben Streuungsbereich befinden, liegen die Meßpunkte der Rückversuche in den Figuren 6 und 9 über dem der Hinver-

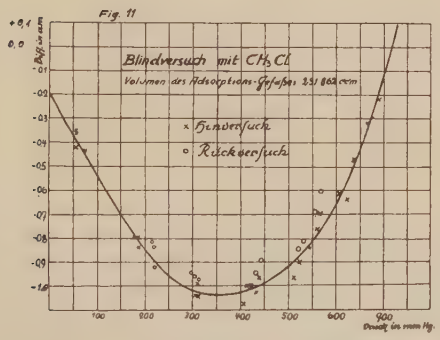




suche. Die Rückkurve der Figur 7 ist bis zu einem Druck von 0.156 mm Hg zurückgeführt worden. Während sie bei größeren Drucken über der Hinkurve verläuft, schneidet sie diese bei geringen Drucken und verläuft dann tiefer als die Hinkurve. Wie weiter unten gezeigt wird, ist dieser Verlauf in der Hauptsache durch die Art der Versuchsführung bedingt. Hinzu kommt jedoch neben einer eventuellen geringen Adsorption durch die Glaswände die Löslichkeit des SO_2 im Hahnfett, infolge derer eine größere Menge SO_2 eingeleitet worden ist als wie sie in der Meßvorrichtung insgesamt festgestellt worden ist. Die gelöst Gasmenge wird allem Anschein nach bei geringen Drucken frei und bedingt dadurch die tiefere Lage der Meßpunkte des Rückversuches. Für die Lösung der Gase SO_2, CH_3Cl und C_3H_8 im Fett sprechen

Beobachtungen, bei denen nach dem Einleiten eines dieser Gase in die Meßvorrichtung im Verlauf einiger Stunden eine wenn auch geringe Druckabnahme erfolgte und bei denen die für ein und dieselbe Gasmenge gefundenen Zahlenwerte, falls man sie zuerst bei zunehmenden Drucken und anschließend bei denselben abnehmenden Drucken feststellte, nicht zusammenfielen. Die kleineren Werte werden durch die Lösung eines wenn auch geringen Teiles des Gases im Fett bedingt. Daß bei den anderen hochsiedenden Gasen ähnliche Verhältnisse wie beim SO_2 vorliegen, soll durch die CH_3Cl-Blindversuche der Figuren 10 bis 13 dargelegt werden, um als Stütze für die folgenden Ausführungen zu dienen.

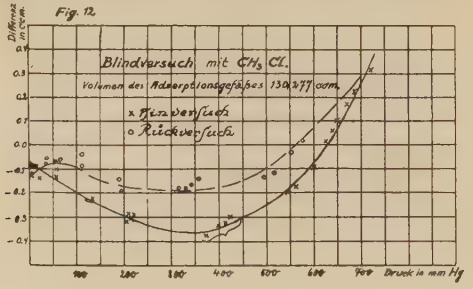


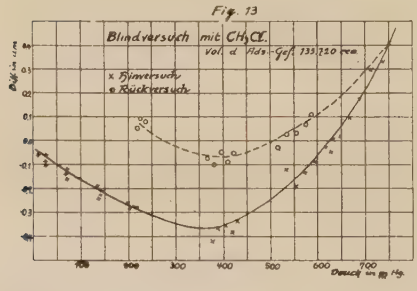


F. Durau [15]) hat Versuchsapparaturen und Versuchsführung beschrieben, denen die volumenometrische Methode zu Grunde liegt. Neben der Erklärung des Verlaufs der Blindkurven hat er die volumenometrische Methode so weit ausgebaut, daß auf die Ver-

[15]) F. Durau, Ueber den Ausbau der volumenometrischen Adsorptionsmethode.

wendung jedes Gasgesetzes verzichtet werden kann, gleichgültig bei welcher Temperatur die Adsorptionsmessungen vorgenommen werden. Als einzige Annahme liegt der volumenometrischen Methode die Richtigkeit der Loschmidtschen Zahl zu Grunde. Auf den Verlauf der Blindkurven oder richtiger auf die Lage der Meßpunkte kann die Adsorption des Adsorptivs durch die Glaswände, seine Bindung durch das verwandte Fett für die Hähne und Schliffe der Versuchsapparatur, die Volumenänderungen der Versuchsapparatur infolge der verschieden großen Drucke innerhalb und außerhalb der Apparatur während der Ausführung eines Ver-





suches und die Abweichung der Gase von der idealen Gasgleichung, die der Einfachheit halber und wegen Unkenntnis der wahren Zustandsgleichung der verwandten Adsorptive für die Rechnung benutzt wurde, Einfluß haben. Wie oben gezeigt worden ist, spielt die Löslichkeit im Fett bei den hochsiedenden Gasen eine wenn auch geringe Rolle, während sie bei Verwendung von Gasen wie N_2 und H_2 unmerklich klein ist. Bei diesen tief siedenden Gasen ist auch die Adsorption an den Glaswänden gering, wie aus Untersuchungen von Scheel und Heuse [16]) und F. Durau [17])

[16]) K. Scheel und W. Heuse, Verh. d. D. Phys. Ges. 10, 785, 1908.
[17]) F. Durau, Z. f. Phys. 37, 419, 1926.

hervorgeht. Auf Grund der Adsorption hochsiedender Gase an Metallen [18]) und Salzen [19]) läßt sich schließen, daß auch hochsiedende Gase von den Glaswänden in so geringem Maße adsorbiert werden, daß sie auf den Verlauf der Blindkurven keinen Einfluß haben. Bei einer genügenden Stärke der Glaswandungen wird man Volumenänderungen der Apparatur bei der Erklärung des Verlaufs der Blindkurven nicht zu berücksichtigen brauchen. Dieser Faktor kann, wie weitere an diese Dissertation anschließende Untersuchungen von anderer Seite gezeigt haben, den Verlauf der Isorthermen beeinflussen; er wird weiter unten diskutiert werden.

Macht man die Annahme, daß die drei oben erwähnten Faktoren den Verlauf der Blindkurven nicht beeinflussen, so besteht die Aufgabe darin, den Verlauf der Blindkurven durch die Abweichung des Adsorptivs von dem idealen Gasgesetz, das den Rechnungen zu Grunde gelegt wurde, zu erklären.

Bekanntlich verkleinert ein reales Gas bei einer Volumenverminderung, falls diese bei Zimmertemperatur und nicht allzu großen Drucken erfolgt, seinen Druck mehr als wenn man dieselbe Volumenverminderung mit einem idealen Gase ausführen würde. Ein gerade umgekehrtes Verhalten zeigen von den oben aufgezählten Gasen nur H_2 und He, da die Boylesche Temperatur dieser Gase unterhalb der in dieser Abhandlung benutzten Versuchstemperatur von 18° liegt. Die folgenden Ausführungen gelten nicht für diese beiden Gase, die weiter unten noch diskutiert werden.

Verkleinert man das Volumen des in die Meßvorrichtung eingeleiteten Gases, so errechnet sich für die nach dem idealen Gasgesetz auf 0° und 760 mm Hg reduzierte Gasmenge ein umso kleinerer Wert, je größer der Druck ist. Deshalb ist das Verfahren nicht einwandfrei, die Meßgenauigkeit dadurch zu steigern, daß die in die Meßvorrichtung eingeleitete Gasmenge bei drei verschiedenen Drucken gemessen und aus diesen drei Werten der Mittelwert gebildet wird. Der Fehler wird umso kleiner, je weniger die Drucke sich voneinander unterscheiden. Führt man auch bei der Aufnahme der Blindversuche die Messung der in die Meßvorrichtung eingeleiteten Gasmenge bei denselben Drucken aus, so hebt sich der Fehler durch die Differenzbildung, die bei dem Korrektionsverfahren angewandt wird, heraus. Wird das Gas aus der Meßvorrichtung in das leere Adsorptionsgefäß hinein-

---

[18]) F. Durau und C. H. Teckentrup, Ann. d. Phys. 12, 927, 1932; vgl. die weiter unten stehenden Messungen.

[19]) F. Durau, Ann. d. Phys. 87, 307, 1928, F. Durau und V. Schratz, Z. f. phys. Chemie A 159, 115, 1932, Scharwächter, Dissertation Münster 1934.

gelassen, so steht es wegen der Volumenvergrößerung unter einem höheren Druck als wenn wir den Versuch mit einem idealen Gas ausgeführt hätten. Die Differenz zwischen der ins Meßrohr eingeleiteten und der nach dem Ausgleich gefundenen Gasmenge ist negativ, so daß der Meßpunkt bei graphischer Darstellung unter der Druckachse liegt. Füllt man nun durch Heben der Quecksilberbirne die Meßvorrichtung nach und nach mit Quecksilber, so werden die Werte für die Gasmenge kleiner. Infolgedessen nehmen auch die Differenzen gegen die eingeleitete Gasmenge ab, so daß die Meßpunkte einer Meßgruppe (vgl. weiter unten) bei der graphischen Darstellung ansteigen, wie es aus den Figuren 8 und 12 zu ersehen ist, wo als Beispiele die Meßpunkte einer derartigen Messerie durch eine Klammer gekennzeichnet sind. Dieser Einfluß kommt vor allem bei den hochsiedenden Gasen zur Geltung. Wie vor allem die Figuren 5 bis 13 zeigen, nehmen die Blindkurven einen gegen die Abszissenachse konkaven Verlauf an. Die Meßpunkte der Blindkurven bestehen aus Gruppen, die den einzelnen Gaseinleitungen entsprechen. Daß die Meßpunkte der zweiten Messerie nicht doppelt so tief liegen, als die der ersten, sondern sich weniger von der Abszissenachse entfernen und die Blindkurve in ihrem Anfangsverlauf eine Krümmung besitzt, läßt sich auf folgende Weise klarmachen. Wir leiten in die Meßvorrichtung der evakuierten Versuchsapparatur eine Gasmenge, deren Druck 760 mm Hg betragen soll und lassen sie in das Adsorptionsgefäß ausgleichen. Da die Differenz dieser Gasmenge vor und nach dem Ausgleich negativ ist, wird der Meßpunkt unterhalb der Abszissenachse liegen. Bringen wir in die Meßvorrichtung der evakuierten Apparatur eine doppelt so große Gasmenge, deren Druck gleichfalls 760 mm Hg beträgt, herein und lassen die Gasmenge nun in ein doppelt so großes Adsorptionsgefäß strömen, so wird der Meßpunkt, den wir als Differenz der Werte für die Gasmenge vor und nach dem Ausgleich erhalten, doppelt so weit von der Abzissenachse liegen, wobei vorausgesetzt wird, daß das dem Gase zur Verfügung stehende Volumen in der Meßvorrichtung doppelt so groß ist als im ersten Versuch. In diesen beiden Versuchen wird der Druck nach dem Ausgleich derselbe sein. Verkleinern wir das Volumen des beim zweiten Versuche benutzten Adsorptionsgefäßes auf die Hälfte, wobei wir den Betrag der Gasmenge nach den einzelnen Verkleinerungen feststellen, so werden die Meßpunkte, die die Differenz der Gasmenge vor und nach dem Ausgleich darstellen, sich der Abszissenachse nähern. Ist das Volumen des Adsorptionsgefäßes auf die Hälfte verkleinert, also ebenso groß wie beim ersten Versuch, so haben wir im Adsorptionsgefäß und in der

Meßvorrichtung — das dem Gase zur Verfügung stehende Volumen wird gleichfalls auf die Hälfte gebracht — denselben Zustand des Gases, als wenn wir zum zweiten Male dieselbe Gasmenge wie beim ersten Versuch eingeleitet und ins Adsorptionsgefäß hätten ausgleichen lassen. Mit Hilfe der Abweichung eines realen Gases vom idealen Gasgesetze läßt sich, wenn man die obigen Ausführungen weiter verfolgt, der gegen die Abszissenachse konkave Verlauf der Blindkurven erklären.

Weiter können wir uns durch ein Gedankenexperiment klarmachen, weshalb die Blindkurven die Abszissenachse schneiden können. Wir wollen durch äußerst dünne Wände das Volumen des Adsorptionsgefäßes, das viermal so groß wie das Volumen der Meßvorrichtung sein soll, in vier gleiche Räume teilen. Wir füllen die Meßvorrichtung mit einem Gas von einem Druck von 760 mm Hg und drücken dann das Gas durch Heben einer Quecksilberbirne aus dem Meßrohr vollständig in einen der vier Räume des Adsorptionsgefäßes, so daß in ihm ebenfalls ein Druck von 760 mm Hg herrscht. Füllen wir nach diesem Verfahren die drei übrigen Räume mit Gas und entfernen dann die Wände im Adsorptionsgefäß, so herrscht in ihm ein Druck von 760 mm Hg. Die Differenz zwischen der ins Meßrohr eingeleiteten und der nach dem Ausgleich im Adsorptionsgefäß gefundenen Gasmenge ist Null; der Meßpunkt liegt auf der Abszissenachse. Würde man diesen Gedankenversuch statt bei einem Druck von 760 mm Hg bei 400 mm Hg ausführen, sonst aber genau so arbeiten, so würde die Blindkurve die Abszissenache bei 400 mm Hg schneiden. Leitet man alsdann zum fünften Male Gas von einem Druck von 400 mm Hg in die Meßvorrichtung und drückt sie dann durch Heben der Quecksilberbirne in das Adsorptionsgefäß, wobei der Druck im Adsorptionsgefäß über 400 mm Hg steigt, so findet man für die im Adsorptionsgefäß befindliche Gasmenge, bedingt durch die Abweichung vom idealen Gasgesetz, einen kleineren Wert als den, der sich aus den 5 in die Meßvorrichtung eingeleiteten Gasmengen ergibt. Infolge der positiven Differenz zwischen der gesamten eingeleiteten Gasmenge und der nach dem Ausgleich ins Adsorptionsgefäß festgestellten Gasmenge liegt der Meßpunkt über der Abszissenachse, so daß der positive Verlauf der Blindkurve erklärt ist. Auf Grund dieser Darlegungen ist einzusehen, daß die Blindkurven bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen die Abszissenachse bei jedem beliebigen Druck schneiden und sogar vollständig über der Abszissenachse verlaufen können. Um letzteren Verlauf zu erhalten, muß das Volumen, das dem Gase im Meßrohr zur Verfügung steht, größer sein als das Volumen des Adsorptionsgefäßes. Weiter dürfen die ersten Gleichgewichtsdruckmessungen erst

dann gemacht werden, wenn vorher das dem Gase im Meßrohr zur Verfügung stehende Volumen um ein größeres Volumen als das des Adsorptionsgefäßes verkleinert ist. Auf Grund dieser Ausführungen ist verständlich, daß die Blindkurven sich umso mehr von der Abszissenachse entfernen, je größer das Volumen des Adsorptionsgefäßes ist. Führt man 2 Blindversuche mit demselben Adsorptionsgefäß so aus, daß bei je zwei entsprechenden Gaseinleitungen jedesmal dieselbe Gasmenge eingeleitet, jedoch bei verschieden großen Drucken gemessen wird, so daß für ein- und dieselbe Gasmenge verschiedene Zahlenwerte erhalten werden, so besitzen die beiden Kurven einen unterschiedlichen Verlauf, der umso mehr zur Geltung kommen wird, je größer die Unterschiede in den Gasmengen sind, so daß die ersten Gleichgewichtsdruckmessungen einmal bei größeren, das andere Mal bei kleineren Werten erfolgen. Wie ein Vergleich der Kurven der Figuren 1—13 bei den einzelnen Gasen zeigt, bestätigt das Experiment diese Schlußfolgerung. Mißt man die in die Meßvorrichtung eingeleiteten Gasmengen stets bei einem Druck von 760 mm Hg, so wäre zu erwarten, daß die Blindkurven die Abszissenachse bei 760 mm Hg schneiden. Da bei der benutzten Apparatur es nicht möglich ist, die eingeleitete Gasmenge vollständig in das Adsorptionsgefäß zu drücken — bei der Konstruktion der Apparatur wurde das mit Quecksilber nicht ausfüllbare Volumen möglichst klein gemacht — so wird der Schnittpunkt der Blindkurve mit der Abszissenachse bei einem anderen Druck liegen. Auf Grund dieser Darlegungen können wir ersehen, daß die Rückkurve je nach der Art der Versuchsführung mit der Hinkurve zusammenfallen, unter oder über ihr liegen kann. Die Blindkurven mit H_2 und He weisen denselben Verlauf auf wie die Gase N_2 usw., obwohl eigentlich ein an der Abszissenachse gespiegelter Verlauf erwartet wurde, da die Versuchstemperatur unterhalb des Boyleschen Punktes lag. F. Durau konnte auf Grund eines in der Zwischenzeit von seinen Mitarbeitern gewonnenen umfangreichen Materials zeigen, daß dieser Verlauf durch die Volumenänderung des Adsorptionsgefäßes verursacht wird. Der Verlauf der N_2-, Ar- usw. Kurven ist hauptsächlich durch diesen Faktor bedingt. Jedoch scheint auch die Abweichung vom idealen Gasgesetz in Erscheinung zu treten, da die bei gleicher Versuchsführung gemachten H_2- und He-Kurven höher als die Blindkurven von N_2, Ar usw. liegen.

Für die genaue Festlegung des Verlaufs der Adsorptionsisothermen ist es vollständig gleichgültig, ob eine bis ins einzelne richtige Erklärung für den Verlauf der Blindkurven bzw. die Lage der Meßpunkte gelingt oder nicht. Der Einfluß der oben

erwähnten vier und selbst weiterer noch möglicher, aber nicht genannter Faktoren auf den Verlauf der Adsorptionsisothermen läßt sich auf folgende Weise eliminieren. Die Adsorptionsgefäße sowohl für die Adsorptionsmessungen wie auch für die Blindversuche sind gleich groß und aus derselben Glassorte zu machen, so daß die Adsorption an den Glaswänden und die Volumenänderungen der Versuchsapparatur bei den Blindversuchen und Adsorptionsmessungen dieselben sind. Füllt man das Adsorptionsgefäß für die Blindversuche mit kompaktem Adsorbens, das eine möglichst kleine Oberfläche besitzt und der Menge nach ebenso groß ist wie die Adsorbensmenge bei den Adsorptionsmessungen, so ist das tote Volumen sowohl bei den Blindversuchen wie auch bei den Adsorptionsmessungen das gleiche. Zum Fetten der Hähne und Schliffe muß in beiden Fällen dasselbe Fett in gleicher Menge benutzt werden, wobei es zweckmäßig ist, daß die Adsorptions- und Blindversuche in derselben Reihenfolge ausgeführt werden, damit die Wechselwirkung zwischen Gas und Fett in beiden Fällen dieselbe ist. Die wichtigste Forderung zur Vermeidung des Einflusses der oben erwähnten Faktoren besteht darin, daß die Art der Versuchsführung bei den Blind- und Adsorptionsversuchen die gleiche ist. Eine exakte Durchführung dieser Forderung stößt auf experimentelle Schwierigkeiten, die hier nur kurz dargelegt zu werden brauchen, da sie bei dem von F. Durau weiter ausgeführten Ausbau der volumenometrischen Methode behoben wurden.

Leitet man nämlich in die Meßvorrichtung sowohl beim Blindversuch wie auch beim Adsorptionsversuch die gleiche Gasmenge ein, so sind die entsprechenden Gleichgewichtsdrucke der beiden Versuche nach dem Ausgleich der Gasmenge in die Adsorptionsgefäße wegen der Adsorption nicht dieselben. Stellt man deshalb den Blindversuch nach dem Adsorptionsversuch an und leitet beim Blindversuch eine um den adsorbierten Betrag kleinere Gasmenge, die bei demselben Druck gemessen wird, in die Meßvorrichtung ein, wobei jedoch betont werden muß, daß die absorbierte Gasmenge vor Ausführung des Blindversuches nicht genau bekannt ist, so wird nach dem Hineinströmen der Gasmenge in das Adsorptionsgefäß sowohl beim Blindversuch wie auch beim Adsorptionsversuch derselbe Gleichgewichtsdruck beobachtet. Stellt man mit der von F. Durau konstruierten Apparatur [20]) die Absorption bei größeren Drucken fest, indem man die Quecksilberbirne Hg anhebt, so ist wegen der Zunahme der Adsorption beim Adsorptionsversuch eine kleinere freie Gas-

[20]) F. Durau, Ann. d. Phys. 87, 307, 1928, Figur 6, Seite 329.

menge vorhanden als beim Blindversuch; die vollständig gleiche Versuchsführung ist also nicht mehr vorhanden. Würde es möglich sein, Blindversuch und Adsorptionsversuch unter genau den gleichen Versuchsbedingungen auszuführen, so würde man den Einfluß der oben erwähnten Faktoren eliminieren, wenn man die Meßpunkte der gemessenen Adsorptionsisotherme durch die entsprechenden Meßpunkte des Blindversuches Punkt für Punkt korrigieren würde. Wie auf Grund der vorliegenden Versuche geschlossen werden kann, gibt diese Differenzmethode den Verlauf der Adsorptionsisothermen in sehr großer Annäherung auch dann richtig wieder, wenn die Versuchsführung beim Blind- und Adsorptionsversuch sich nur wenig voneinander unterscheidet. So lange nur geringe Gasmengen adsorbiert werden, kann man darauf verzichten, die adsorbierten Gasmengen wegen der Abweichung des Adsorbens vom idealen Gasgesetz zu korrigieren, wie eine experimentelle Prüfung ergab. Deshalb ist auch der Fehler klein, den man macht, wenn man die in die Meßvorrichtung eingeleitete Gasmenge bei drei verschiedenen Drucken, die sich zweckmäßig nicht viel voneinander unterscheiden sollen, bestimmt, um zu vermeiden, daß eine fehlerhafte Bestimmung einer zu Beginn der Messungen in die Meßvorrichtung eingeleiteten Gasmenge sich bei den weiteren Gaseinleitungen geltend macht. Die Korrektion entsprechender Meßpunkte beim Blind- und Adsorptionsversuch ergibt die adsorbierte Gasmenge, die, falls sie genügend klein ist, nicht wegen der Abweichung vom idealen Gasgesetz korrigiert zu werden braucht. Während das eben erwähnte von Punkt zu Punkt auszuführende Korrektionsverfahren in experimenteller Hinsicht schwierig auszuführen ist, ist es oft hinreichend, durch den Schwarm der Meßpunkte sowohl bei der gemessenen Adsorptionsisotherme wie auch beim Blindversuche eine Kurve zu legen und die gemessene Adsorptionsisotherme mit Hilfe der Blindkurve zu korrigieren. Dieses Verfahren ist, wie die Figuren 1—5 zeigen, ohne weiteres bei den tief siedenden Gasen, wo die Streuung durch Meßfehler den systematischen Gang in einer Messerie — derartige Messerien sind in den Figuren 8 und 12 durch eine Klammer bezeichnet — verdeckt, ohne weiteres anzuwenden. Ueberschreitet dagegen dieser durch die Abweichung von dem idealen Gasgesetz bedingte Anstieg in einer Messerie die Beobachtungsfehler, so kann man den Verlauf der Adsorptionsisothermen dadurch genauer festlegen, daß man die Blindkurve und die gemessene Adsorptionsisotherme durch entsprechende Meßpunkte der einzelnen Messerien legt und die übrigen Punkte bei der Festlegung des Verlaufs der Adsorptionsisotherme mit zu Hilfe zieht.

Das eben besprochene Korrektionsverfahren der volumenometrischen Adsorptionsmethode spielt in Untersuchungen, in denen das Volumen des Adsorptionsgefäßes klein ist und das Adsorbens große Gasmengen aufnimmt, keine ausschlaggebende Rolle. Anders liegen die Verhältnisse bei Messungen, bei denen von einem in einem großen toten Raume befindlichen Adsorbens nur kleine Gasmengen absorbiert werden. Die Notwendigkeit, die gemessenen Adsorptionsisothermen nach dem in dieser Abhandlung beschriebenen Verfahren zu korrigieren, ist in einer Reihe von Veröffentlichungen dargelegt worden und wird auch an den weiter unten beschriebenen Adsorptionsmessungen an Blei und Zinn gezeigt. Zum Schlusse sei auf die Abhandlung von F. Durau hingewiesen, die den Ausführungen dieser Untersuchung zu Grunde liegt und in der die volumenometrische Adsorptionsmethode so weit ausgebaut wird, daß von einer Verwendung irgend eines Gasgesetzes selbst bei organischen Dämpfen abgesehen werden kann, gleichgültig, bei welcher Temperatur die Adsorption gemessen wird.

Entgasen von Blei und Zinn.

Blei. Das von Kahlbaum als gekörnt und silberfrei bezogene Blei für analytische Zwecke wurde mit einer von F. Durau beschriebenen Apparatur [21]) entgast. Vor dem Schmelzen ist das Metall mit Alkohol zu behandeln, da sich sonst in dem aus dem Ofen hervorragenden Teil des Rohres eine bräunliche ölartige Flüssigkeit niederschlägt. Durch die obige Behandlungsweise kann die freiwerdende Oelmenge beim Schmelzen wesentlich herabgesetzt werden. Das mit Blei, das bei jeder Schmelzung in einer Menge von 1 Klg. benutzt wurde, gefüllte Rohr wurde bei Zimmertemperatur auf einen Druck kleiner als 10^{-5} mm Hg evakuiert und anschließend erhitzt, wobei bis zum Schmelzpunkt wenig Gas abgegeben wurde, im Schmelzpunkt die Gasabgabe sehr stark einsetzte und selbst bei höheren Entgasungstemperaturen mit der Zeit nur langsam abnahm. So stieg bei einer Entgasungstemperatur von 400° nach einer Entgasungszeit von 7 Stunden der Druck bei abgestellter Diffusionspumpe innerhalb 5 Minuten von 0.0003 auf 0,1 mm Hg bei einem toten Volumen von etwa 1000 ccm. Um nachzuprüfen, wieweit dieses im Hochvakuum geschmolzene Blei gasfrei war, wurde das Blei in einem Porzellanrohr, das vorher bei 1200° entgast war, auf 1050° erhitzt. Trotz des vorhergehenden Schmelzens wurde im Schmelz-

[21]) F. Durau, Ann. d. Phys. 87, 307, 1928.

punkt eine starke Gasabgabe beobachtet. Nach einer Entgasungsdauer von 9 Stunden nahm der Druck bei abgestellter Diffusionspumpe innerhalb 30 Min. von 0.00054 auf 0.0092 mm Hg zu. Am Schluß des Entgasungsversuches wurde bei laufender Pumpe ein Druck von 0,000023 mm Hg erreicht. 1050 g Blei gaben bei diesem Versuch insgesamt 56 ccm Gas, bezogen auf 0° und 760 mm Hg ab, trotzdem das Blei vorher bei 400° entgast worden war. Gasmengen von dieser Größenordnung ergaben die übrigen Schmelzversuche, falls man die Gasabgabe auf dieselbe Bleimenge umrechnet. Bei sämtlichen Schmelzversuchen bestand diese Gasmenge zu mehr als 90 % aus CO_2. Stickstoff als Restgas war im höchsten Falle zu 2,2 % vorhanden. Weiter wurde eine Kontraktion des Gases bis zu 8 % beobachtet, als das Gas aus der trockenen Meßbürette in die feuchte eingeleitet wurde. Der Wasserdampfgehalt betrug im höchsten Falle 0,036 g und war auch in den übrigen Schmelzversuchen von dieser Größenordnung. Eine Abgabe von O_2, H_2, CH_4 und CO konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Die Frage nach der Herkunft der Gase ist nicht einwandfrei zu beantworten. Die Gasabgabe des festen Bleis bis zum Schmelzpunkt ist sehr gering. Dies zeigte sich noch einwandfreier beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt eines unter Stickstoff hergestellten Bleipulvers. Die starke Gasabgabe im Schmelzpunkt kann dadurch verursacht sein, daß beim Schmelzen immer neues Blei die Oberfläche bildet, aus der die Gase frei werden können, wobei das geschmolzene Blei sich am Boden des Schmelzrohres sammelt. Dieses allmähliche Abschmelzen der Bleistange wurde wiederholt ausgeführt, um das Blei möglichst gasfrei zu machen. Auf Grund des beim Erhitzen auftretenden ölartigen Niederschlags liegt der Schluß nahe, daß allem Anschein nach die starke CO_2-Abgabe durch Zersetzung von organischen Substanzen hervorgerufen wird. Da wir annehmen können, daß die Beständigkeit organischer Substanzen bei 1050° nur noch gering und ihre Flüchtigkeit bei dieser hohen Temperatur so groß sein wird, daß das Blei keinen merklichen Betrag an diesen Substanzen enthält, so liegt der Gedanke nahe, daß das CO_2 von der Zersetzung der organischen Substanzen herrührt, anschließend an diesen Vorgang vom Blei gelöst oder chemosorbiert und bei den Schmelzversuchen unter Zerfall der chemosorbierten Verbindungen frei wird. Wir haben hier ähnliche Verhältnisse wie beim Wasserstoff, der begierig bei Temperaturen über 400° vom Eisen aufgenommen, umgekehrt aber selbst bei tagelangem Entgasen bei derselben Temperatur nur langsam und dazu nur unvollständig abgegeben wird.

Ebenso wie eine Wechselwirkung zwischen Eisen und Wasserstoff vorzuliegen scheint, können wir die Bildung von chemosorbierten Verbindungen zwischen CO_2 und Blei annehmen. Die Beobachtungen bei der Bindung von CO_2 durch Blei bei Zimmertemperatur weisen auf die Existenz derartiger chemosorbierter Verbindungen hin. Weiter scheint eine Reaktion zwischen Blei und den Glas- bzw. Porzellanwänden für die Gasabgabe in Betracht zu kommen. Diese war bei Verwendung von unglasierten Porzellanrohren größer als bei glasierten. In der Grenzfläche Rohrmaterial-Blei wurden nach dem Erkalten, vor allem bei den unglasierten Zorzellanrohren halbkugelförmige Einbuchtungen beobachtet, die durch die an der Wand haftenden Gasblasen zustande kamen.

Um ein gasarmes Blei zu erhalten, wurde es wiederholt und bei Entgasungszeiten von 12 Stunden zuerst bei Temperaturen von 1000 °, später wegen experimenteller Schwierigkeiten bei 850 ° erhitzt, wobei bei laufender Pumpe Drucke von 0,000015 mm Hg erreicht werden konnten. Schließlich wurden 3,7 kg dieses so entgasten Bleis bei einer Temperatur von 500 ° zu einer 30 mm dicken Bleistange im Hochvakuum zusammengeschmolzen, wobei trotz der vorhergehenden Schmelzversuche 88 ccm Gas frei wurden. Beim Ueberleiten dieser Gasmenge aus der trockenen in die feuchte Meßbürette trat eine Kontraktion von 5,3 % ein. Nur 2 % Stickstoff als Restgas wurde festgestellt, während 92,7 % CO_2 gefunden wurden. Da bei diesem Versuch kompakte Bleistangen umgeschmolzen wurden, kann man vermuten, daß dieser N_2-Gehalt bei der Reaktion zwischen Blei und Glas aus den Glaswänden frei geworden ist.

Die wiederholten Bleiumschmelzungen zeigen, welche Schwierigkeiten sich einem vollkommenen Entgasen entgegenstellen. Die Verhältnisse liegen hier so unübersichtlich, daß nicht einmal die Frage nach der Herkunft der Gase einwandfrei geklärt werden kann. Eine Methode, das Blei von festen Verunreinigungen und Gasen zu befreien, bestände darin, das Blei zu sublimieren. Da der Dampfdruck von Blei erst bei höheren Temperaturen merklich wird, dann aber die Rohrwandungen stark Gase abgeben, die auf das sublimierte Blei wieder einwirken, wurde dieser langwierige und kostspielige Weg nicht beschritten, da es vollständig offen war, ob sich bei den Adsorptionsmessungen nicht neue Schwierigkeiten einstellen würden, da die Adsorption an Blei noch nicht untersucht war. Die bei über 1000 ° angestellten Entgasungsversuche wiesen auf die Möglichkeit einer Reinigung des Bleis durch Sublimation hin.

Beim Zersägen der Bleistangen unter Stickstoff bestand die Möglichkeit, daß Blei und Stickstoff bei der Pulverherstellung, bei der eine erhöhte Temperatur auftreten konnte, miteinander reagierten. Diese Vermutung hätte man auf ihre Richtigkeit prüfen können, wenn die Herstellung eines gasfreien Bleis möglich gewesen wäre. Wird N_2 vom Blei rein adsorbiert, so kann er durch bloßes Evakuieren bei Zimmertemperatur von der Oberfläche entfernt werden, so daß beim Erhitzen des Bleipulvers keine Gasabgabe beobachtet werden durfte. Obwohl die Voraussetzungen für die Ausführung dieses Grundversuches nicht gegeben waren, wurde beim Erhitzen eines unter Stickstoff hergestellten und nicht mit Luft in Berührung gekommenen Pulvers erst bei einer Temperatur von über 200 ° eine merkliche Gasabgabe beobachtet, die vollständig aus CO_2 bestand. Bis 300 ° wurden von 180 g Pb 0,940 ccm CO_2 abgegeben. Da das Pulver mit CO_2 nicht in Berührung gekommen war, muß das Gas aus den Oberflächenschichten herrühren oder durch Zersetzung entstanden sein. Als dieses bei 300 ° entgaste und dann wieder erkaltete Pulver auf 600 ° erhitzt worden war, wurde eine Gasmenge von 4,752 ccm abgegeben, die zu 86 % aus CO_2 und zu 14 % aus Stickstoff als Restgas bestand. Welche Gasmenge die Glaswände und die Reaktion zwischen Glas und Blei geliefert haben, läßt sich schwer entscheiden. Für einen merklichen Beitrag sprechen die 14 % Stickstoff. Da auf Grund der Adsorptionsmessungen Stickstoff vom Blei rein adsorbiert wird, ist es wenig wahrscheinlich, daß diese Stickstoffmenge aus dem Blei herrührt.

Zinn. Ebenso wie beim Blei trat auch bei dem als „rein in Stangen“ bezogenen Zinn ein ölartiger Niederschlag mit starkem Freiwerden von CO_2 auf. Durch Waschen der Zinnstangen mit Methyl- und Aethylalkohol und anschließendes Entgasen bei 600 ° sollten die Gase und zersetzlichen Substanzen aus dem Zinn entfernt werden. Dieses so vorbehandelte Zinn wurde dann abermals auf 900 ° erhitzt und entgast. Trotz einer 10-stündigen Entgasung wiesen die Beobachtungen auf die Unmöglichkeit einer vollständigen Entfernung der Gase hin. Am Schluß des Versuches wurde bei 900° und bei laufender Diffusionspumpe als kleinster Druck 0,00006 mm Hg gemessen. 128 g von unter N_2 gefeiltem Zinnpulver wurden auf 1200 ° erhitzt. Da die Gasabgabe bis zum Schmelzpunkt sehr klein war, können wir auf Gasfreiheit der Oberfläche schließen. Dagegen stieg sie bei Temperaturen über 1000 °, wahrscheinlich infolge einer Reaktion des Zinns mit den Porzellanwänden, sehr stark an. Aus diesem und dem Schmelzversuch bei 900 ° kann man schließen, daß die beobachtete Reaktion zwischen dem Zinn und der Porzellanrohrmasse für

einen wesentlichen Teil der freigewordenen Gase verantwortlich ist. 4500 g Zinn gaben bei dem Schmelzversuch von 900° 6,36 ccm Gas ab, die zu 13,2 % aus CO_2, 20,3 % aus CO und 47,5 % aus Stickstoff als Restgas bestanden, während beim Einleiten des Gases aus der trockenen in die feuchte Bürette eine Kontraktion von 13,2 % eintrat. An Wasserdampf wurden 0,026 g frei. 128 g des unter N_2 gefeilten Zinnpulvers gaben beim Erhitzen auf 1200° 4,8 ccm Gas frei, wobei die Kontraktion 15 %, der CO_2-Gehalt 23 %, der CO-Gehalt 29 %, der Stickstoffgehalt 33 % und die Wasserdampfmenge 0,0037 g betrug. Der Vergleich der Zahlen dieser beiden Versuche weist darauf hin, daß die Gasabgabe durch das Rohrmaterial [22]) und vor allem durch die Reaktion zwischen Zinn und der Porzellanmasse zustande kommt.

Die Entgasungsversuche an Blei und Zinn zeigen die großen experimentellen Schwierigkeiten, die sich einer vollständigen Entgasung entgegenstellen. Es wurde versucht, durch wiederholtes Umschmelzen, wobei die Entgasungsdauer lang und die Entgasungtemperatur hoch gewählt wurden, möglichst gasarme Metalle für die Adsorptionsmessungen zu erzeugen.

Versuchsapparatur, Versuchsführung, Herstellung des Blei- und Zinnpulvers.

Die für die Adsorptionsmessungen verwandte Apparatur ist früher beschrieben [23]). Die Versuchsführung und die Korrektion der gemessenen Adsorptionsisothermen sind schon oben behandelt worden. Das Blei- und Zinnpulver wurde mit der von F. Durau und C. H. Teckentrup [24]) konstruierten Sägeapparatur unter Stickstoff hergestellt. Eine Reaktion zwischen Stickstoff und den beiden Metallen scheint bei der Herstellung nicht stattzufinden, da die weiter unten beschriebenen Adsorptionsmessungen eine reine Adsorption von Stickstoff an Blei und Zinn ergaben. Da das mit der Sägeapparatur hergestellte Pulver umso feiner gewonnen wird, je härter das Metall ist und die im Hochvakuum geschmolzenen Blei- und Zinnstangen weich sind, wurden sie vor dem Zersägen auf dem Amboß gehämmert. Das Pulver wurde in einer Glaskugel, in die dauernd reiner Stickstoff strömte, aufgefangen und durchmischt, damit es eine gleichmäßige Dichte besaß, da die Möglichkeit bestand, daß wegen der mechanischen Bearbeitung die Dichte in den einzelnen Teilen der Stange verschieden groß war und die Sägeblätter infolge ihrer Bean-

[22]) F. Durau, Z. f. techn. Physik 13, 228, 1932.
[23]) F. Durau, Ann. d. Phys. 87, 307, 1928, Figur 6, Seite 329
[24]) F. Durau u. C. H. Teckentrup, Ann. d. Phys. 12, 927, 1932.

spruchung zu Beginn der Herstellung des Pulvers anders wirken konnten wie am Ende des Zersägens. Ohne daß Luft mit dem Pulver in Berührung kam, wurde es in das Adsorptionsgefäß gefüllt. Der Rest wurde für die im vorigen Abschnitt erwähnten Schmelzversuche zur Feststellung des Gasgehaltes und zur Bestimmung des spez. Gewichts verwandt.

Die Bestimmung des spez. Gewichts.

Die in der vorliegenden Untersuchung benutzte Methode zur Bestimmung des spez. Gewichtes, bei der der Einfluß adsorbierter und chemosorbierter Gase vermieden wird, hat F. Durau [25]) beschrieben. Als Eichflüssigkeit wurde ein mit Schwefelsäure und durch Destillation gereinigtes Petroleumbenzin vom Siedepunkt 120—150 ° und Benzol „pro analysi" benutzt. Die mit Blei bzw. Zinnpulver gefüllten Pyknometer ergaben bei Wiederholung der Wägung nach mehreren Tagen dieselben Gewichte.

Die in Tabelle 1 unter a und b stehenden spez. Gewichte für Petroleumbenzin und Benzol weisen auf die große Meßgenauigkeit der Methode hin. Dagegen unterscheiden sich die in Tabelle 1 unter c, d und e stehenden Werte für die spez. Gewichte der beiden Metalle mehr als die Meßfehler ausmachen können, obwohl wegen der Durchmischung des Pulvers innerhalb der Meßfehler übereinstimmende Werte zu erwarten waren. Die spez. Gewichtsbestimmungen wurden an dem Pulver, nicht an dem kompakten Material vorgenommen, weil das spez. Gewicht sich mit der mechanischen Bearbeitung der beiden Metalle stark ändert. Daß diese starken Differenzen nicht durch Meßfehler bedingt sein können, zeigte sich, als die mit dem Adsorbenspulver und der Eichflüssigkeit gefüllten Pyknometer abermals in den Thermostaten gebracht und darauf gewogen wurden, wobei durchweg derselbe oder höchstens ein nur wenig verschiedener Wert für das spez. Gewicht erhalten wurde. Eine Erklärung für diese Schwankungen ausgeführt, so daß auch die Natur der Eichflüssigvon Faktoren (Hohlräume, Verdichtung der Eichflüssigkeit an der Oberfläche, Umwandlungspunkt des Zinns) in Betracht gezogen wurden. Beim Zinn wurden außer den in Tab. 1 unter d dargestellten, mit Petroleumbenzin als Eichflüssigkeit gewonnenen spez. Werten — eine weitere nicht wiedergegebene Versuchsreihe ergab dieselben Schwankungen — Bestimmungen mit Benzol, die in Tabelle 1 unter e wiedergegeben sind, mit denselben Schwankungen ausgeführt, so daß auch die Natur der Eichflüssigkeit keinen Einfluß hat. Um den Verlauf der Adsorptionsisother-

[25]) F. Durau, Z. f. phys. Chemie, A. 156, 195, 1931.

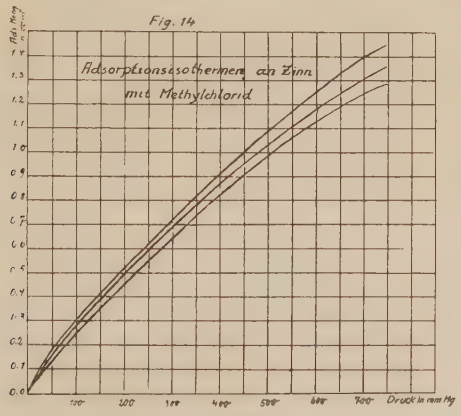
men möglichst genau festzulegen, wurden zahlreiche Bestimmungen ausgeführt, aus denen der Mittelwert gebildet wurde. Daß dieser Mittelwert beim Zinn als richtig angesehen werden kann, folgt aus den Adsorptionsisothermen mit N_2, Ar und CH_3Cl am Zinnpulver, die für den größten, kleinsten und den mittleren Wert

Tabelle 1

Bestimmungen der spez. Gewichte

a	b	c	d	e
Petroleum benzin	Benzol	Blei mit Petrol. Benz.	Zinn mit Petrol. Benz.	Zinn mit Benzol
0.7357	0.8805	11.3715	7.2814	7.2784
0.7356	0.8806	11.3880	7.2997	7.2768
0.7356	0.8806	11.3897	7.2776	7.2879
0.7357		11.3950	7.2851	
0.7357		11.3932	7.2705	
0.7356		11.3792	7.2880	

des spez. Gewichts berechnet worden sind. Der größte Wert fällt heraus, da die N_2- und Ar-Kurven unter der Abszissenachse verlaufen. Aus den drei CH_3Cl-Isothermen in Figur 14 ist ersichtlich, in welchem Raum die wahre Isotherme verlaufen könnte.



Da das mittlere spez. Gewicht durch eine große Anzahl von Einzelwerten festgelegt wurde, ist anzunehmen, daß sich die wahren Isothermen von Blei und Zinn von den mit dem mittleren spez. Gewicht gewonnenen nicht wesentlich unterscheiden werden. Das

spez. Gewicht vom kompakten Zinn wird im Landolt-Börnstein zu 7.28 angegeben in Uebereinstimmung mit dem in dieser Abhandlung gefundenen Wert von 7.2807. Der aus Tabelle 1 berechnete Wert für das spez. Gewicht des Bleipulvers betrug 11,3861, während im Landolt-Börnstein für kompaktes Blei der Wert 11.34 angeführt ist. Würde man den letzten Wert für die Berechnung der Adsorptinsisothermen verwenden, so würde man größere adsorbierte Gasmengen erhalten als mit dem aus Tabelle 1 sich ergebenden Mittelwert.

Bestimmung der Größe der Oberfläche.

Um die Frage nach der Zahl der bei der Adsorption sich ausbildenden Schichten zu beantworten, wurde die Oberfläche durch Abwägen einer Pulvermenge und Zählung der Pulverteilchen bestimmt, wobei die Teilchen als untereinander gleich große Kugeln angenommen wurden. Aus einer Anzahl derartiger Bestimmungen wurde die Oberfläche von 892,881 g Bleipulver zu 1,645 m^2 berechnet, während die Oberfläche von 537,322 g Zinnpulver 1,756 m^2 betrug.

Da die Annahme gleichgroßer Pulverteilchen zu einer mehr oder minder großen fehlerhaften Bestimmung führen kann, wurde in einem zweiten Verfahren eine größere Pulvermenge mit Hilfe von 5 Sieben in 6 Größensorten ausgesiebt. Die Nachprüfung ergab, daß die Summe der Gewichte der 6 Sorten gleich dem Ausgangsgewicht vor dem Aussieben war. Aus der Zahl der Teilchen pro g jeder Sorte und dem Gewicht des im Adsorptionsgefäße befindlichen Pulvers wurde unter der der Wirklichkeit mehr entsprechenden Voraussetzung gleicher Größe der Teilchen und unter der Annahme der Kugelgestalt der Teilchen für das Bleipulver die kleinere Oberfläche von 1,272 und für das Zinnpulver die ebenfalls geringere Oberfläche von 1,508 m^2 im Vergleich zu den nach dem ersten Verfahren berechneten Werten gefunden. Wurde die Summe aus der Zahl der Teilchen der einzelnen Sorten gebildet und daraus unter der Annahme gleicher Größe und Kugelgestalt die Oberfläche berechnet, so ergab sich die Oberfläche des Bleipulvers zu 1,627 und die des Zinnpulvers zu 1,728 m^2 in guter Uebereinstimmung mit den nach dem ersten Verfahren erhaltenen Werten, so daß die Auszählungen an einem gleichmäßigen Pulver vorgenommen worden sind, worauf bei der Entnahme der Pulverproben geachtet worden war. Da vor allem die Annahme, daß die Teilchen Kugelgestalt besitzen, nicht erfüllt ist, wird die wirkliche Oberfläche bedeutend größer sein als die berechnete.

1. Versuchsergebnisse am Blei.

Um eine Aenderung der Oberflächenbeschaffenheit durch Erhitzen zu vermeiden, wurde das unter Stickstoff hergestellte und ebenfalls unter Stickstoff in das Adsorptionsgefäß gefüllte Pulver zuerst bei Zimmertemperatur tagelang evakuiert, wobei der Druck weit kleiner als 10—5 mm Hg betrug. Die gemessenen Adsorptionsisothermen wurden korrigiert, indem durch den Schwarm der Meßpunkte eine Kurve gelegt wurde, die dann mit Hilfe der Blindkurve, die durch möglichst gleiche Versuchsführung erhalten wurde, korrigiert wurde. In den folgenden Figuren, etwa in Figur 21 und 22 sind die Blindkurven als Kurve I, die gemessenen Adsorptionsisothermen als Kurve II und die korrigierten Isothermen als Kurve III mit den Meßpunkten eingetragen, aus denen die Notwendigkeit des Korrektionsverfahrens hervorgeht. Da der Einfluß des Hahnfetts auf den Verlauf der Adsorptionsisothermen ungeklärt und es denkbar ist, daß ein Gas auf ein Fett anders einwirkt, wenn andere Gase damit in Berührung gekommen sind als wenn das nicht der Fall ist, werden die Adsorptionsisothermen in der Reihenfolge, in der sie aufgenommen sind, wiedergegeben. Die Wahl der Reihenfolge der benutzten Gase erfolgte in der Weise, daß ein Gas umso eher verwandt wurde, je

Tabelle 2

Adsorptionsversuche am Blei

Druck in mm Hg	Adsorbierte Mengen in cm^3						
	Ar	N_2		N_2 0	He	CO	H_2
100	0.064	0.050	Versuche der Tab. 3	0.084	0.045	0.047	0.048
200	0.132	0.109		0.170	0.095	0.091	0.082
300	0.200	0.160		0.246	0.140	0.137	0.120
400	0.260	0.210		0.315	0.190	0.190	0.160
500	0 320	0.261		0.387	0.232	0.235	0.200
600	0.371	0.315		0.450	0.276	0.284	0.235
700	0.420	0.357		0.509	0.315	0.328	0.267
750	0.440	0.380		0.534	0.331	0.350	0.284

unwahrscheinlicher eine Reaktion zwischen Gas und Pulver war, so daß eine Aenderung der Oberflächenbeschaffenheit durch Chemosorption möglichst vermieden wurde. In den Tabellen 2---4 sind die aus den korrigierten Isothermen entnommenen adsorbierten Mengen angegeben.

Tabelle 3

Adsorptionsversuche am Blei

Druck in mm Hg	Adsorbierte Mengen in cm^2					
	$C_3 H_8$	$C H_4$	$C_2 H_6$	$C_2 H_4$	CH_3Cl	$C_2 H_2$
100	0.148	0.051	0.069	0.060	0.140	0.093
200	0.284	0.098	0.130	0.130	0.252	0.170
300	0.423	0.140	0.200	0.195	0.368	0.239
400	0.550	0.182	0.260	0.250	0.458	0.290
500	0.667	0.230	0.330	0.307	0.558	0.338
600	0.769	0.265	0.397	0.361	0.653	0.390
700	0.870	0.310	0.460	0.410	0.747	0.439
750	0.922	0.324	0.491	0.428	0.790	0.460

Tabelle 4

Adsorptionsversuche am erhitzten Blei

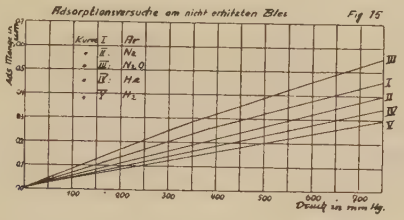
Druck in mm Hg	Adsorbierte Menge in cm^2					
	He	$C_3 H_8$	CH_3Cl	CO	NO	O_2
100	0.050	0.171	0.149	0.045	0.110	0.068
200	0.100	0.319	0.290	0.100	0.200	0.140
300	0.155	0.455	0.430	0.150	0.287	0.210
400	0.209	0.585	0.567	0.200	0.370	0.272
500	0.263	0.710	0.690	0.250	0.445	0.338
600	0.321	0.825	0.800	0.300	0.512	0.400
700	0.384	0.930	0.908	0.357	0.570	0.460
750	0.410	0.975	0.960	0.390	0.593	0.483

a) Versuche am nicht erhitzten Blei.

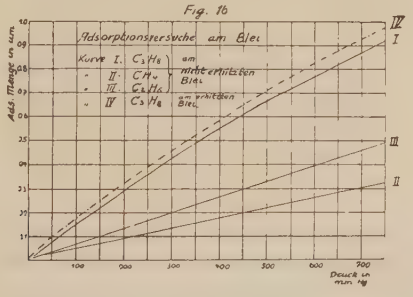
Die Kurven I und II der Figur 15 stellen die Adsorptionsisothermen mit den Gasen Ar und N_2 dar, nach denen in Annäherung Proportionalität zwischen Druck und adsorbierter Menge besteht. Inwieweit dieser Schluß berechtigt ist, läßt sich deshalb schwer entscheiden, weil bei der geringen adsorbierten Menge Meßfehler stark zur Geltung kommen können. Da Meßpunkte der Rückkurven in den Bereich der Hinkurven fallen und selbst nach einer Zeit von 12 Stunden reproduziert werden konnten, ist auf eine reine Adsorption dieser Gase zu schließen.

Wegen der Unwahrscheinlichkeit einer Chemosorption wurden anschließend die Kohlenwasserstoffe als Adsorptive verwandt. Der Propanversuch ist in Figur 16 als Kurve I dargestellt. Wurden die in dem Druckbereich von 680—750 mm Hg

bestimmten Meßpunkte nach 14 Stunden wiederholt, so wurde eine weitere Gasaufnahme im Betrage von 0,07 ccm beobachtet, die allem Anschein nach durch Hineindiffundieren in das Fett bedingt ist. Diese Beobachtung wurde bei der Aufnahme der anderen C_3H_8- und CH_3Cl-Isothermen gleichfalls gefunden. Die als Kurve II

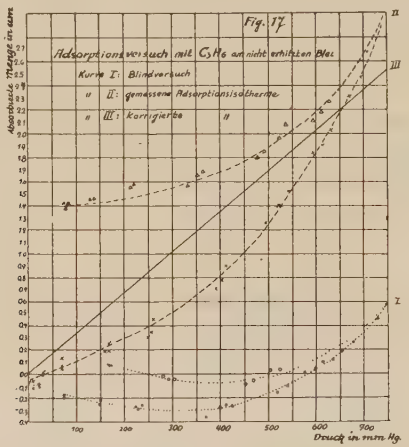


in Figur 16 dargestellte CH_4-Isotherme verläuft trotz des höheren Siedepunktes dieses Gases tiefer als die Isothermen der Gase N_2 und Ar. Beim CH_4 und ebenso beim C_2H_6, dessen Adsorptionsisotherme als Kurve III in Figur 16 gezeichnet ist, verlaufen die Rückkurven sowohl bei den Blind- wie bei den Adsorptionsversuchen in demselben Betrage unter der Hinkurve, so daß beide Gase rein adsorbiert werden. Ebenfalls wurde eine reine Adsorption beim C_2H_4 gefunden. Die aus den korrigierten Adsorptionsisothermen entnommenen adsorbierten Mengen sind in der Tabelle 3 dargestellt.



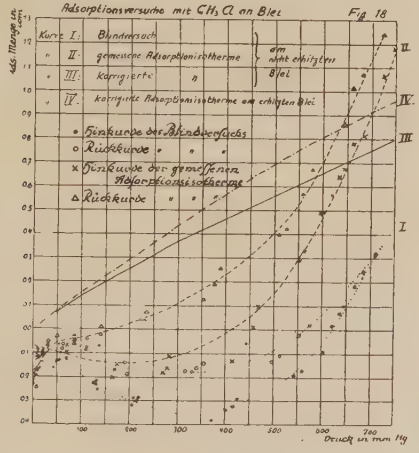
Mit welcher Vorsicht Adsorptionsmessungen ausgewertet werden müssen, geht aus dem C_3H_6-Versuch hervor. In Figur 17 stellt die punktiert gezeichnete Kurve I den Blindversuch dar, bei dem die Meßpunkte des Hinversuches als Punkte, die des Rückversuches als Kreise gezeichnet sind. Die gestrichen wiedergegebene Kurve II stellt die gemessene Adsorptionsisotherme dar, bei der die Meßpunkte des Hinversuches als Kreuze, die

des Rückversuches als Dreiecke gezeichnet sind. Die ausgezogene Kurve III ist die korrigierte Adsorptionsisotherme. Trotzdem die Hinkurve einen regelmäßigen und von einer Geraden nur wenig abweichenden Verlauf besitzt, haben wir es nicht mit einem reinen Adsorptionsvorgang zu tun. Auffällig ist die im Gegensatz zum C_3H_8 und zu dem gleich zu besprechenden CH_3Cl beträchtliche Gasbindung, obwohl die Siedepunkte dieser drei Gase sich nicht stark voneinander unterscheiden. Auch nach Anwendung der Korrektion bleibt eine Irreversibilität vorhanden, die nicht durch die Art der Versuchsführung des Rückversuches bedingt sein kann. Damit steht im Einklang, daß, falls Gleichgewichtsmessungen nach einiger Zeit wiederholt wurden, eine Zunahme in der Gasbindung festgestellt wurde. Nimmt man eine Reaktion zwischen Blei und C_3H_6 als nicht möglich an, so könnte vielleicht diese starke Aufnahme auf einer Umsetzung des C_2H_6



zu einem höheren Kohlenwasserstoff beruhen, wobei die ausgeprägte Irreversibilität durch die erhöhte Löslichkeit des gebildeten Kohlenwasserstoffs im Fett verursacht ist. Am Elektrolyteisen wurde ein derartiger Effekt nicht beobachtet. Die in Figur 18 dargestellten Messungen mit CH_3Cl zeigen, wie die von unten gesehene konvexe gemessene Adsorptionsisotherme (Kurve II, Bezeichnung wie beim C_3H_6) nach der Korrektion durch den Blindversuch (Kurve I) den üblichen Verlauf annimmt. Die Abweichung von dem idealen Gasgesetz ist aus dem systematischen Anstieg der Meßpunkte der einzelnen Messerien ersichtlich. Aus der Figur 18 folgt die Notwendigkeit des exakten Kor-

rektionsverfahrens. Es ist darauf zu achten, daß die Meßpunkte der Blindkurve und der gemessenen Adsorptionsisotherme in entsprechender Weise miteinander verbunden werden. Gleichgewichtsmessungen in dem Druckbereich über 700 mm Hg, die nach 15 Stunden wiederholt wurden, zeigten eine Gasbindung von 0,2 ccm, die wahrscheinlich durch das Hahnfett verursacht ist. (Vgl. die Ausführungen beim C_3H_8-Versuch, Seite 10). Für diese Erklärung spricht der Verlauf der Rückkurve bei geringen Drukken, wo die Rückkurve die Abszissenachse schneidet und tiefer als die Hinkurve verläuft. (Vgl. den Blindversuch mit SO_2 der Fig. 7). Aus diesen Beobachtungen folgt, mit welcher Vorsicht man den Schluß, ob eine irreversible Gasbindung vorliegt, zu ziehen hat. Beim CH_3Cl liegt eine reine Adsorption vor.



Die aus den korrigierten Adsorptionsisothermen entnommenen adsorbierten Gasmengen bei den Adsorptiven C_2H_2, N_2O, He, CO und H_2 sind in den Tabellen 2 und 3 wiedergegeben. Die Adsorptionsisothermen der Gase N_2O, He und H_2 sind in Figur 15 als Kurven III, IV und V gezeichnet. Diese Gase besitzen den beim Ar und N_2 erwähnten fast geradlinigen Verlauf (vgl. die dortigen Ausführungen) und werden rein adsorbiert, wie es aus der Lage der Meßpunkte der Rückversuche und aus der Konstanz der adsorbierten Gasmenge bei den Wiederholungen der Gleichgewichtsmessungen — beim N_2O nach 48 Stunden bezw. 62 Stunden, beim H_2 nach 2 Stunden — gefolgert werden kann. Die

in Tabelle 3 angeführten Messungen sind zwischen dem N_2- und N_2O-Versuche ausgeführt worden.

b) Versuche am erhitzten Blei.

Gegen die eben beschriebenen Messungen läßt sich der Einwand erheben, daß die Oberfläche infolge der nur bei Zimmertemperatur erfolgten Entgasung mit Gasen bedeckt ist. Deshalb wurde das Pulver bei laufender Diffusionspumpe, so daß die frei werdenden Gase sofort entfernt wurden, langsam auf 260° erhitzt und 10 Stunden lang bei dieser Temperatur entgast. Nach Abstellen der Heizung blieb die Diffusionspumpe bis zum Erkalten des Pulvers in Betrieb.

Um nun festzustellen, ob sich durch das Erhitzen die Oberflächenbeschaffenheit und damit auch die Adsorption geändert hat, wurden die Adsorptionsisothermen mit He, C_3H_8, CH_3Cl und CO aufgenommen und mit denen am nicht erhitzten Bleipulver verglichen. Die aus den korrigierten Adsorptionsisothermen entnommenen adsorbierten Mengen dieser Gase sind in Tab. 4 angegeben, wobei die korrigierten Adsorptionsisothermen mit C_3H_8 als Kurve IV in Figur 16 und mit CH_3Cl als Kurve IV in Figur 18 eingezeichnet sind.

Während beim C_3H_8 die adsorbierte Menge um einen sehr geringen Betrag anwuchs, nämlich bei dem Druck von 750 mm Hg von 0,922 ccm beim nicht erhitzten Bleipulver auf 0,975 ccm beim erhitzten, war diese Steigerung beim CH_3Cl stärker ausgeprägt, von 0,790 beim nicht erhitzten auf 0,960 beim erhitzten Blei. Aus den C_3H_8-Versuchen können wir schließen, daß die unter N_2 hergestellte Bleioberfläche eine einwandfreie Beschaffenheit besitzt. Aus der Tabelle 4 folgt, daß sich die CO-Isothermen am erhitzten und nicht erhitzten Bleipulver sehr wenig von einander unterscheiden. Aus den Rückversuchen und der schnellen Einstellung der Gleichgewichtsdrucke folgt, daß ebenso wie an einer einwandfreien Eisenoberfläche [26]) eine Chemosorption zwischen CO und Blei nicht stattfindet.

Während für die bisherigen Messungen Gase gewählt wurden, bei denen eine reine Adsorption zu erwarten war und somit die Oberflächenbeschaffenheit nicht geändert wurde, wurden jetzt absichtlich Gase untersucht, bei denen eine Chemosorption am Eisen beobachtet worden war. Um zu vermeiden, daß bei einer starken Chemosorption sich die Oberfläche vollständig und vielleicht sogar in mehreren Schichten mit den entstandenen Verbindungen bedeckte

[26]) F. Durau u. C. H. Teckentrup, Ann. d. Phys. 12, 927, 1932.

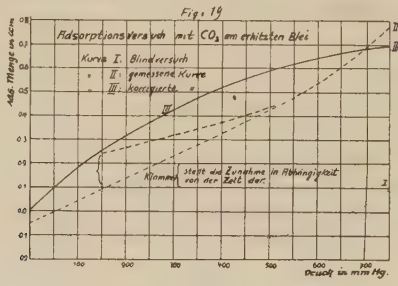
und somit die Gasbindung bei den folgenden Versuchen nicht mehr an einer Bleioberfläche untersucht wurde, wurde zuerst die Aufnahme des Gases mit Hilfe eines Mc Leods bei Drucken unter 0,3 mm Hg festgestellt, so daß sich bei entsprechender Versuchsführung nicht allzu große Teile der Oberfläche mit dem Reaktionsprodukt zwischen Sorbens und Sorptiv bedeckten.

Ein Versuch mit NH_3 bei einem Druck von 0,2471 mm Hg ließ auf Grund der dauernden Gasbindung in Abhängigkeit von der Zeit auf eine Chemosorption zwischen Blei und NH_3 schließen. Im Gegensatz dazu ergab ein ebenso durchgeführter Versuch mit CO_2 eine geringe und sehr langsam erfolgende Gasaufnahme. Da bei den Entgasungsversuchen des Bleis mehr als 90 % der frei werdenden Gase aus CO_2 bestand (vgl. die Ausführungen auf Seite 7), so wurde, um die Frage nach der Herkunft dieses Gases zu klären, trotz der beobachteten Chemosorption der in Figur 19 dargestellte CO_2-Versuch angestellt, in der die punktierte Linie die Blindkurve, die gestrichen gezeichnete die gemessene Adsorptionsisotherme und die ausgezogene die korrigierte CO_2-Kurve darstellt. Auffällig ist die gegenüber den bisher gefundenen Adsorptionsisothermen starke Krümmung. Die langsame Gasbindung wurde einwandfrei nachgewiesen, als die letzten Meßpunkte des Rückversuches bei Drucken um 150 mm Hg nach 42 bzw. 45 Stunden wiederholt wurden. Es zeigte sich eine weitere Gasaufnahme. Hält man auf Grund der wiederholten und sorgfältig ausgeführten Reinigung und Entgasung des Bleis eine Reaktion von CO_2 mit den im Blei befindlichen Fremdstoffen für ausgeschlossen, so wird man auf eine Chemosorption zwischen CO_2 und Blei schließen dürfen. Der unregelmäßige Verlauf der gemessenen Adsorptionsisotherme und die größere Krümmung der korrigierten Kurve erklären sich daduch, daß sich der Adsorption eine Chemosorption überlagert, die vor allem bei niedrigen Drucken ausgeprägt ist. Darauf weist auch der systematische Gang der Meßpunkte in den drei ersten Messerien und auch die Lage der Meßpunkte der einzelnen Messerien zueinander hin. Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß die CO_2-Messungen an einem durch NH_3 schwach angegriffenen Bleipulver gemacht worden sind. Stark ausgeprägt war die Chemosorption von SO_2 durch das Bleipulver. Nach den Beobachtungen beim Entgasen des Pulvers scheinen die gebildeten Verbindungen bei Druckverminderung wieder zu zerfallen, wie es auch am Eisen [27]) nachgewiesen wurde.

---

[27]) F. Durau u. C. H. Teckentrup, Ann. d. Phys. 12, 927, 1932.

Da das Pulver infolge der Reaktionen mit NH_3, CO_2 und SO_2, die jedoch in allen Fällen infolge der Art der Versuchsführung schwach ausgeprägt waren, keine einwandfreie Oberfläche mehr hatte, kann den Versuchsergebnissen mit den Gasen NO und O_2, die in Tabelle 4 in den beiden letzten Kolonnen dargestellt sind, keine große Bedeutung beigemessen werden. Die Messungen lieferten das sonderbare Ergebnis, daß beide Gase mit dem Blei nicht reagierten. Das zeigten auch schon die Versuche bei Drukken unter 0,3 mm Hg. Die korrigierten Adsorptionsisothermen unterscheiden sich sowohl in qualitativer wie in quantitativer Hinsicht bei Berücksichtigung des Siedepunktes nicht von dem



Verlauf der anderen tief siedenden Gase. Die Lage der Meßpunkte der Rückversuche inbezug auf die der Hinversuche wies auf eine reine Adsorption hin. Dieser Schluß wird beim NO durch die nach 2 Stunden wiederholten Messungen des Hinversuches bei Drucken um 180 mm Hg bestätigt, die keine Zunahme in der Gasbindung ergaben. Offen bleibt jedoch die Frage, ob O_2 und NO auch an einem einwandfreien Pulver, das infolge der Chemosorptionen durch NH_3, CO_2 und SO_2 bei den eben beschriebenen Versuchen nicht vorlag, rein adsorbiert werden.

Zuletzt wurde zu dem Bleipulver feuchte Luft hinzugeleitet und eine langsame und dauernde Gasaufnahme beobachtet. Aus einem so ausgeführten Versuch, bei dem dazu noch ein nicht einwandfreies Pulver benutzt wurde, läßt sich nicht entscheiden, ob und in welchem Maße diese allmähliche Gasbindung durch die Aufnahme von CO_2, O_2 und H_2O allein oder gemeinsam verursacht wird. Findet eine H_2O-Aufnahme statt, so könnte die langsame Gasbindung durch die Diffusion des Wasserdampfes in der Versuchsapparatur oder durch seine Reaktion mit den in den früheren Versuchen gebildeten NH_3-, CO_2- und SO_2- Verbindungen bedingt sein. Man sieht, zu welchen unbefriedigenden

und hypothetischen Erklärungen man beim Vorliegen nicht einwandfreier Versuchsbedingungen greifen muß. Derartige unübersichtliche Verhältnisse hat man vor sich, wenn man das Bleipulver an der Luft herstellen würde. Durch die Wechselwirkung zwischen dem CO_2- und H_2O-Gehalt der Luft und dem Blei wird man je nach der Dauer der Wechselwirkung eine mehr oder minder veränderte Oberflächenbeschaffenheit erhalten. Würde man die Oberfläche bei höheren Temperaturen entgasen, so bleiben die Verhältnisse doch noch unübersichtlich, da man nicht überschauen kann, ob und in welchem Betrage die entstandenen Verbindungen zerfallen und ob und wie sich dabei die Oberflächenbeschaffenheit und die Oberflächenstruktur ändert. Diese Ausführungen zeigen, wie notwendig die Herstellung eines Adsorbenspulvers in einem Gase ist, das mit dem Adsorbens nicht reagiert.

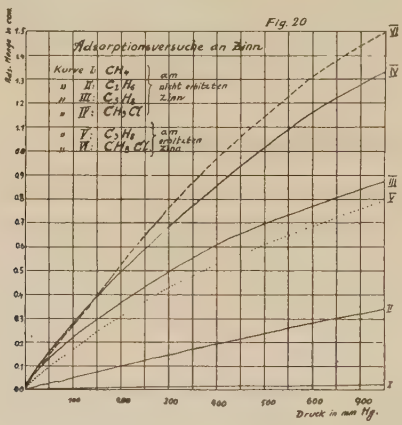
2. Versuchsergebnisse am Zinn.

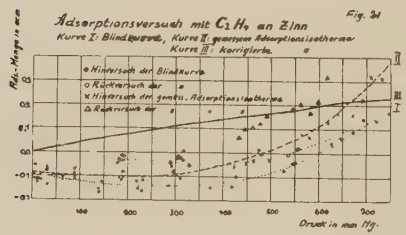
a) Versuche am nicht erhitzten Zinn.

Um die Oberflächenbeschaffenheit durch Erhitzen nicht zu ändern, wurde das Zinnpulver bei Zimmertemperatur mehrere Tage entgast. Die Messungen mit Ar und N_2 ergaben eine sehr geringe Adsorption, die bei 750 mm Hg höchstens 0,05 ccm, reduziert auf 0 ° und 760 mm Hg, betrug. Da die Meßpunkte der Rückkurve in dem Streuungsbereich der Hinkurve liegen und bei Wiederholung der Gleichgewichtsmessungen nach längeren Zeiten dieselben Werte erhalten wurden, liegt bei beiden Gasen eine reine Adsorption vor.

Die Adsorptionsmessungen mit den Kohlenwasserstoffen CH_4, C_2H_6 und C_3H_8 sind in Fig. 20 als Kurven I, II und III und in Tab. 5 wiedergegeben. Die Adsorption von CH_4 ist, falls bei der sehr geringen Gasaufnahme ein solcher Schluß überhaupt gezogen werden kann, allem Anschein nach kleiner als die von N_2 und Ar, während beim C_2H_6 und C_3H_8 eine gut meßbare und reine Adsorption gefunden wurde. Während bei den bisher untersuchten Gasen die Adsorption trotz der größeren, jedoch nur durch Auszählen bestimmten Oberfläche des Zinnpulvers kleiner war als die des Bleipulvers, wird CH_3Cl vom Zinn stärker als vom Blei adsorbiert, wobei die Beobachtungen für eine reine Adsorption sprechen. Die adsorbierten Mengen sind in Tab. 5, die Adsorptionsisotherme ist in Fig. 20 als Kurve IV dargestellt. Um auch beim Zinn das Zustandekommen der korrigierten Adsorptionsisothermen zu veranschaulichen, sind für das Aethylen in Fig. 21, für das Acetylen in Fig. 22 die Blindkurven (Kurve I)

punktiert (Meßpunkte der Hinkurve als Punkte, der Rückkurve als Kreise dargestellt), die gemessenen Adsorptionsisothermen (Kurve II) gestrichen (Meßpunkte der Hinkurve als Kreuze, der Rückkurve als Dreiecke dargestellt) und die korrigierten Adsorptionsisothermen (Kurve III) ausgezogen gezeichnet. Ebenso wie die Aethankurve (Kurve II der Figur 20) sind auch die C_2H_4 und C_2H_2 Adsorptionsisothermen innerhalb der Versuchsfehler gerade Linien. Die beiden Gase werden rein adsorbiert. Die aus den korrigierten Adsorptionsisothermen entnommenen adsorbierten Gasmengen sind in Tab. 5 angegeben.





Unübersichtliche Ergebnisse wurden mit N_2O erhalten, wie es in Fig. 23 zum Ausdruck kommt. Man kann, da die korrigierte Hinkurve die Abszissenachse schneidet und die Rückkurve unterhalb der Hinkurve verläuft, etwa auf einen Zerfall von N_2O schließen. Ebenso wie Ar, N_2 und CH_4, zeigt auch CO eine Adsorption von höchstens 0,05 ccm, reduziert auf 0 ° und 760 mm Hg; es tritt ebenso wie beim Blei und Eisen keine Chemosorption auf. Beim

H_2 und He ist eine Adsorption nicht meßbar. Innerhalb der Versuchsfehler fallen die Adsorptionsisothermen mit der Abszissenachse zusammen.

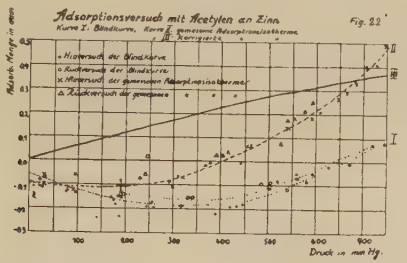


Tabelle 5

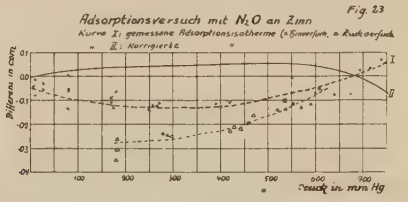
Adsorptionsversuche am Zinn.

Druck in mm Hg	Adsorbierte Menge in cm³							
	Versuche am nicht erhitzten Zinn						Vers. am erhitzten Zinn	
	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	CH_3Cl	C_2H_4	C_2H_2	CH_3Cl	C_3H_8
100	0 007	0.048	0.220	0.275	0.040	0.056	0.264	0.152
200	0.010	0.097	0.365	0.494	0.080	0.110	0.529	0 305
300	0.011	0.147	0.495	0.690	0.110	0.165	0.770	0.430
400	0.014	0.195	0.612	0.870	0.140	0.220	0.980	0.530
500	0.019	0.242	0.700	1.024	0.164	0.270	1.152	0.612
600	0.025	0.285	0.776	1.174	0.190	0.310	1.322	0.685
700	0.028	0 327	0.850	1.286	0.220	0 350	1.450	0.760
750	0.030	0.350	0.881	1.340	0.230	0.364	1.508	0.804

b) Versuche am erhitzten Zinn.

Die an dem bei 170 ° mehrere Stunden lang entgasten Zinnpulver aufgenommenen He-Adsorptionsisotherme zeigt bei einem Druck von 750 mm Hg einen um etwa 0,07 ccm tieferen Verlauf als die mit der Abszissenachse zusammenfallende Kurve an dem nicht erhitzten Zinnpulver. Da die C_3H_8-Adsorptionsisotherme, die in Figur 20 als Kurve V punktiert gezeichnet ist, um denselben Betrag tiefer verläuft als die Kurve III an dem nicht erhitzten Zinnpulver, so scheint eine geringe Volumenänderung des Zinns infolge des Erhitzens vorzuliegen. Ebenso gut kann man annehmen, daß infolge eines zu großen spez. Gewichts die an dem nicht erhitzten Zinnpulver gewonnenen Adsorptionsisothermen zu tief verlaufen und die geringere Adsorption beim He und

C_3H_8 durch eine Aenderung der Oberflächenbeschaffenheit bedingt wird. Immerhin können wir aus dem Vergleich der am nicht erhitzten und erhitzten Zinnpulver gewonnenen Adsorptionsisothermen von He und C_3H_8 schließen, daß die Herstellung unter N_2 eine einwandfreie und die Entgasung auch bei Zimmertemperatur eine gasfreie Oberfläche geliefert hat. Im Gegensatz zu den He- und C_3H_8-Messungen hat die Adsorption von CH_3Cl nach dem Erhitzen des Zinnpulvers zugenommen, wie aus der gestrichen gezeichneten Kurve VI der Figur 20 hervorgeht. Die



aus den korrigierten Adsorptionsisothermen entnommenen adsorbierten Gasmengen sind in Tab. 5 in den beiden letzten Kolonnen angeführt. Die CO-Adsorptionisotherme ergibt eine reine Adsorption und verläuft um denselben Betrag wie die He- und C_3H_8-Kurve tiefer als die am nicht erhitzten Zinnpulver aufgenommene Adsorptionsisotherme.

Aus der allmählichen und dauernden Gasaufnahme bei Drukken unterhalb 0,3 mm Hg wurde auf eine Chemosorption der Gase CO_2, O_2 und NO mit Zinn geschlossen. Beim NO wurde dieser Schluß dadurch bestätigt, daß zu dem Pulver NO von einem Druck von etwa 170 mm Hg zugeleitet wurde. Innerhalb von 3 Stunden hatte die gebundene Gasmenge um 1 ccm zugenommen, ohne daß die Reaktion beendet war. Zum Schluß wurde eine Adsorptionsisotherme mit He an dieser mehr oder minder mit Reaktionsprodukten bedeckten und nur bei Zimmertemperatur entgasten Oberfläche ausgeführt. Innerhalb der Meßfehler fiel diese Adsorptionsisotherme mit der zuerst am erhitzten Zinnpulver aufgenommenen zusammen. Bei der Adsorption der tief siedenden Gase ergeben allem Anschein nach Aenderungen in der Oberflächenbeschaffenheit infolge Chemosorptionen keine meßbare Unterschiede in der adsorbierten Menge.

Blei und Zinn wurden in der vorliegenden Untersuchung als Adsorbentien gewählt, weil infolge ihres tiefen Schmelzpunktes eine leichte und weitgehende Entgasung erwartet wurde und weil beide Metalle derselben Gruppe des periodischen Systems

angehören. Vergleicht man die Adsorption der tief siedenden Gase an den beiden Adsorbentien miteinander, so sind die adsorbierten Gasmengen am Zinnpulver kaum meßbar, während die Adsorption am Bleipulver gut zu messen ist, trotzdem die durch Auszählung bestimmte Oberfläche beim Bleipulver kleiner gefunden wurde als beim Zinnpulver. Es liegt der Gedanke nahe, diese Ergebnisse auf eine fehlerhafte Bestimmung des spez. Gewichts zurückzuführen. Dagegen sprechen die spez. Gewichte des kompakten Bleis und Zinns, die beim Zinn in den Bereich der in Tab. 1 angeführten Werte fallen und beim Blei bei Wahl des spez. Gewichts des kompakten Materials zu einer noch größeren Adsorption führen. Wir müssen die praktisch zu vernachlässigende Adsorption der tief siedenden Gase am Zinn und die ausgeprägte Adsorption dieser Gase am Blei als reell ansehen. Diese Meßergebnisse können vielleicht durch den Umwandlungspunkt des Zinns bei 18° verursacht sein, obwohl sich der Umwandlung selbst große Widerstände entgegenstellen. Man kann sich vorstellen, daß infolge des Umwandlungspunktes die von der Oberfläche ausgehenden Kräfte beim Zinn sich gegenseitig absättigen und so die bei der Herstellung entstehenden Gitterstörungen verschwinden, so daß infolge des schwachen Kraftfeldes eine Adsorption der tiefsiedenden Gase praktisch nicht stattfindet, während beim Bleipulver die Gitterstörungen sich nicht ausgleichen können und infolge des von der Oberfläche ausgehenden starken Kraftfeldes eine gut meßbare Adsorption bedingen. Das steht mit den spez. Gew. Bestimmungen von Blei und Zinn in Einklang. Beim Blei wird die Eichflüssigkeit verdichtet, so daß das spez. Gewicht des Pulvers größer ist als das des kompakten Metalls. Da diese Verdichtung beim Zinn fehlt, stimmen die Werte beim Pulver und kompakten Metall überein.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Mehrzahl der in der vorliegenden Untersuchung verwandten Gase wird vom Blei und Zinn rein adsorbiert. Bei den tief siedenden Gasen besteht innerhalb der Versuchsfehler Proportionalität zwischen Druck und adsorbierter Gasmenge. Dieser Feststellung ist kein großer Wert beizulegen, da bei der geringen Adsorption Meßfehler eine große Rolle spielen. Bei einigen Gasen kommt zu der reinen Adsorption, die stets vorhanden ist, eine mehr oder weniger ausgeprägte Chemosorption hinzu, die z. B. beim CO_2 am Blei wenig, dagegen beim NO am Zinn gegenüber der reinen Adsorption dieser Gase stark zum Ausdruck kommt.

Eine Absorption wurde bei Zimmertemperatur selbst beim Wasserstoff nicht beobachtet. Eine Zusammenstellung, aus der

ersichtlich ist, welche Gase vom Blei bzw. Zinn rein adsorbiert und welche chemosorbiert werden, ist in der Zusammenfassung am Schluß der Abhandlung angeführt. Beim Eisen [28]), $KMnO_4$ [29]), und $NaNO_3$ [30]) wurden gleichfalls Adsorption und Chemosorption beobachtet. Bei vielen Untersuchungen ist dieser Unterschied in der Gasbindung nicht beachtet worden. Blei und Zinn wurden als Adsorbentien gewählt, um nachzuprüfen, ob sie in Bezug auf die Gasbindung dasselbe Verhalten zeigen, da sie infolge ihrer Zugehörigkeit zu derselben Gruppe des periodischen Systems die gleiche äußere Elektronenanordnung, jedoch verschiedenes Kristallgitter besitzen. Die adsorbierten Beträge der einzelnen Gase am Blei stehen zu denen der entsprechenden Gase am Zinn nicht in einem bestimmten Verhältnis. Zinn absorbiert die verwandten Gase bis auf Methylchlorid trotz größerer Oberfläche schwächer als Blei. Weiter trat am Zinn eine Zersetzung von N_2O ein, die am Blei nicht beobachtet wurde. NO und O_2 wurden vom Zinn auch chemosorbiert, während das beim Blei nicht der Fall ist. Es ist jedoch zu beachten, daß die Bindung von NO und O_2 an einer nicht einwandfreien Oberfläche untersucht wurde, so daß die reine Adsorption an einer sauberen Oberfläche nachgeprüft werden muß. Hervorgehoben soll auch werden, daß man auf Grund der Versuchsergebnisse fordern muß, das Adsorbens unter einwandfreien Versuchsbedingungen herzustellen; an der Luft hergestellte Blei- und Zinnpulver hätten dieser Forderung nicht genügt.

Beim Vergleich der bei einem Druck von 750 mm Hg adsorbierten Gasmengen mit den Siedepunkten, kritischen Temperaturen, van der Waalschen a-Konstanten und Verdampfungswärmen nahmen im allgemeinen die adsorbierten Mengen mit diesen Größen zu. Es kommen jedoch Ausnahmen von dieser von Arrhenius [31]) festgestellten Regel vor, die auf einen spezifischen Charakter bei der Adsorption hinweisen [32]).

Der auf Grund von Adsorptionsmessungen am Eisen [33]) gezogene Schluß, daß das Dipolmoment bei der Adsorption keine Rolle spielt und vor allem nicht zu der Ausbildung einer größeren Anzahl von adsorbierten Schichten führt, wird durch die Messungen am Blei bestätigt. Trotzdem der Siedepunkt vom CH_3Cl höher liegt als der vom Propan, sind die adsorbierten Men-

[28]) F. Durau u. C. H. Teckentrup, Ann. d. Phys. 12, 927, 1932.
[29]) F. Durau, Z. f. phys. Chem. A 156, 195, 210. 1931.
[30]) H. Scharwächter, Dissertation, Münster 1934.
[31]) Arrhenius, Medd. fran. K. Vet. Akad. Nobelinst. 2, Nr. 7, 1911.
[32]) H. Scharwächter, Dissertation, Münster 1934.
[33]) F. Durau u. C. H. Teckentrup, Ann. d. Phys. 12, 927, 1932.

gen dieser beiden Gase am erhitzten Bleipulver gleich groß, während am nicht erhitzten Pulver C_3H_8 stärker als CH_3Cl adsorbiert wird. Günstiger für einen Einfluß des Dipolmoments liegen die Verhältnisse beim Zinn. Da am Blei und Eisen ein Einfluß des Dipolmoments nicht bemerkbar ist, wird man die stärkere Adsorption von CH_3Cl an Zinn nicht auf das Dipolmoment, sondern auf irgend einen anderen Faktor zurückzuführen haben.

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe C_2H_4 und C_2H_2 werden trotz ihres ungesättigten Charakters nicht stärker adsorbiert; vielmehr scheint ebenso wie an Eisenoberflächen die adsorbierte Gasmenge im Verhältnis zu den gesättigten Kohlenwasserstoffen geringer zu sein. Da die Kohlenwasserstoffe eine längliche Gestalt besitzen, kann man die Vermutung aussprechen, daß die ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit der länglichen Fläche des Moleküls auf dem Adsorbens lagern, so daß die absorbierte Menge kleiner ist als wenn die große Achse senkrecht zur Oberfläche stehen würde.

Für die Berechnung der Anzahl der absorbierten Schichten wurden die Adsorptionsmessungen von N_2 am Bleipulver und die von CH_3Cl am Zinnpulver ausgewählt. Beim CH_3Cl liegen die Verhältnisse für eine möglichst große Anzahl der adsorbierten Schichten günstig, da CH_3Cl unter allen Gasen am stärksten adsorbiert wird. Der Durchmesser des Moleküls wurde nach der Formel [34])

$$d = \sqrt[3]{\frac{M}{s}} \cdot 1{,}326 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

berechnet, in der M das Molekulargewicht, s die Dichte und 1,326 ein Zahlfaktor ist, der die Anordnung der Moleküle in dichtester Kugelpackung charakterisiert. Es wurde die Annahme gemacht, daß die adsorbierten Moleküle in der Oberflächenschicht sich in demselben Zustande wie in der kondensierten Phase befinden. Um eine möglichst große Anzahl adsorbierter Schichten zu erhalten, wurde für die Dichte von Stickstoff der Wert im kritischen Punkt gewählt. Berücksichtigt man, daß die Kräfte zwischen Adsorbens und Adsorptiv stärker sind als die zwischen den Adsorptivmolekülen, so sieht man, daß die gewählten Verhältnisse für die Feststellung einer möglichst großen Anzahl von Schichten günstig sind. Für die Dichte des CH_3Cl wurde der Wert bei 18° verwandt. Unter der An-

[34]) Müller-Pouillet, Lehrbuch d. Phys. Bd. III, 2. Teil, S. 419.

nahme, daß ein Adsorptivmolekül ein Quadrat von der Seitenlänge seines Durchmessers auf der Oberfläche bedeckt, sind für die Oberfläche des Bleipulvers 0,133 ccm Stickstoff und für die Zinnoberfläche 0,219 ccm CH_3Cl, jedesmal auf 0° und 760 mm Hg reduziert, für die Ausbildung einer monomolekularen Schicht erforderlich. Da bei einem Druck von 750 mm Hg 0,380 ccm Stickstoff an der Bleioberfläche und 1,510 ccm CH_3Cl an der Zinnoberfläche adsorbiert wurden, reicht die Menge zur Ausbildung mehrerer adsorbierter Schichten aus. Hier ist jedoch die Einschränkung zu machen, daß die wirkliche Oberfläche des Blei- und Zinnpulvers einige Male größer sein kann als die durch Auszählung unter Annahme der Kugelgestalt für die Teilchen gewonnene. Es muß jedoch zweifelhaft erscheinen, ob die wahre Oberfläche bim Zinnpulver 7 mal so groß ist wie die durch Auszählung gefundene. Die Frage nach der Zahl der adsorbierten Schichten muß deshalb offen bleiben, vor allem wenn man berücksichtigt, daß der Verlauf sämtlicher Adsorptionsisothermen dieser Abhandlung nicht auf die von Langmuir geforderte Ausbildung einer Sättigung hinweist.

Zusammenfassung.

1. Neben den Fehlern in der Ablesung des Druckes, in der Konstanthaltung der Temperatur, der Bestimmung des Volumens und der Feststellung des Einflusses der Quecksilber- und Fettdämpfe auf das Adsorbens kommen als weitere Fehlerquellen die Adsorption des verwandten Gases an den Wandflächen der Versuchsapparatur, die Löslichkeit der Gase im Fett, Volumenänderungen der Versuchsapparatur infolge der Druckänderungen in der Apparatur beim Ausführen der Messungen und vor allem die Abweichung des verwandten Gases vom idealen Gasgesetz, das der Einfachheit halber und wegen Unkenntnis der wahren Zustandsgleichung den Rechnungen zugrunde gelegt wird, in Betracht. Die vier zuletzt genannten Fehlerquellen werden durch Aufnahme von Blindversuchen vermieden, mit denen die gemessenen Adsorptionsisothermen korrigiert werden. Es wird der Einfluß der Größe des Volumens des Adsorptionsgefäßes und die Art der Versuchsführung auf den Verlauf der Blindkurven untersucht und der Einfluß der eben genannten 4 Fehlerquellen diskutiert, wonach der Verlauf der Blindkurven in der Hauptsache durch die Abweichung des untersuchten Gases von dem idealen Gasgesetz erklärt wird. Um mit Hilfe der Blindkurven den Verlauf der Adsorptionsisothermen genau festzulegen, muß das tote Volumen der Adsorptionsgefäße sowohl beim Adsorptionsversuch

wie beim Blindversuch gleich groß sein, wobei zweckmäßig in das Adsorptionsgefäß für die Blindversuche, das in Form und Volumen dem bei den Adsorptionsversuchen verwandten möglichst gleicht, kompaktes Adsorbens von möglichst kleiner Oberfläche gefüllt wird, die Adsorptionsgefäße gleiche Oberfläche haben, gleiche Wandstärke besitzen, aus demselben Glase bestehen und zum Fetten der Hähne und Schliffe dasselbe Fett in gleicher Menge benutzt wird, damit die Adsorption des Gases an den Glaswänden, seine Löslichkeit im Fett und die Volumenänderungen der Apparatur sowohl beim Adsorptions- wie beim Blindversuch dieselben sind. Vor allem muß die Art der Versuchsführung beim Adsorptions- und Blindversuch nach Möglichkeit die gleiche sein. Es wird dargelegt, in welcher Weise die gemessenen Adsorptionsisothermen mit Hilfe der Blindkurven zu korrigiren sind.

2. Blei, das durch wiederholtes Schmelzen im Hochvakuum entgast und unter Stickstoff zu einem Pulver gefeilt wurde, um die Adsorptionsmessungen an einer einwandfreien Oberfläche vorzunehmen, adsorbiert die Gase He, H_2, N_2, Ar, CO, N_2O, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_2H_4, C_2H_2 und CH_3Cl bei Zimmertemperatur rein, während bei den Gasen NH_3, CO_2 und SO_2 eine Chemosorption hinzukommt. O_2 und NO werden an einer infolge von vorhergegangenen Chemosorptionen nicht mehr einwandfreien Oberfläche rein adsorbiert. Es bleibt offen, ob auch an einer sauberen Oberfläche eine reine Adsorption stattfindet. Feuchte Luft wird von der infolge Chemosorptionen verunreinigten Oberfläche allmählich gebunden.

3. Am Zinnpulver, das ebenso wie das Bleipulver hergestellt worden war, werden die Gase He, H_2, Ar, CO, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_2H_4, C_2H_2 und CH_3Cl rein adsorbiert, während die Gase CO_2, O_2 und NO noch chemosorbiert werden.

4. Blei und Zinn zeigen inbezug auf die Gasbindung trotz der Zugehörigkeit zu derselben Gruppe des periodischen Systems nicht dasselbe Verhalten. Trotzdem die Oberfläche des Zinnpulvers größer als die des Bleipulvers gefunden wurde, sind die vom Zinnpulver adsorbierten Gasmengen bis auf CH_3Cl viel geringer als die vom Bleipulver adsorbierten Mengen.

5. Eine Absorption selbst von H_2 konnte beim Blei und Zinn bei Zimmertemperatur nicht beobachtet werden.

6. Aus der Chemosorption der in der Luft befindlichen Gase folgt die Notwendigkeit, das Adsorptionspulver unter N_2 herzustellen. Diese Abhandlung weist auf die Schwierigkeit hin, die sich der Untersuchung der Adsorption von Gasen an Blei und Zinn entgegenstellen.

7. Das Dipolmoment spielt bei der Adsorption keine Rolle. Der ungesättigte Charakter der Kohlenwasserstoffe scheint die Adsorption ein wenig zu schwächen. An der durch Auszählen unter der Annahme, daß die Pulverkörner Kugelgestalt besitzen, berechneten Bleioberfläche wurde bei einem Druck von 750 mm Hg mehr Stickstoff adsorbiert als für die Bedeckung mit einer monomolekularen Schicht erforderlich ist. Noch ungünstiger für die Ausbildung einer monomolekularen Schicht sind die Verhältnisse bei der Adsorption von CH_3Cl am Zinnpulver, wobei jedoch berücksichtigt werden muß, daß der Verlauf sämtlicher Adsorptionsisothermen bei Drucken von etwa 760 mm Hg nicht auf die Ausbildung einer Sättigung hinweist und die wahre Oberfläche größer als die durch Auszählen gewonnene ist. Die Frage nach der Zahl der absorbierten Schichten muß deshalb offen bleiben.

Für die Anregung zu dieser Untersuchung und seine reiche wohlwollende Unterstützung möchte ich Herrn Privatdozenten Dr. Durau meinen ergebensten Dank aussprechen.

Für die Bereitstellung von Mitteln, mit denen diese Untersuchung ausgeführt wurde, möchte ich der Helmholtz-Gesellschaft bestens danken. Ferner bin ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die leihweise Ueberlassung von Quecksilber und der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen in München für die Bereitstellung von He und Ar zu großem Dank verpflichtet.

Münster i. W., Physikalisches Institut der Universität.

Lebenslauf.

Ich, August Raters, katholischer Konfession, geboren am 21. März 1909 zu Recklinghausen, besuchte 5 Jahre die Grundschule in Mastholte i. W. und 7 Jahre die höhere Schule zu Rietberg i. W. und Recklinghausen. Nach Ablegung der Reifeprüfung Ostern 1927 an dem Gymnasium meiner Vaterstadt widmete ich mich an den Universitäten zu Münster und Göttingen dem Studium der Physik, Mathematik und Biologie. An meiner Dissertation arbeitete ich vom SS. 1930 bis zum SS. 1932. Die mündliche Doktorprüfung bestand ich am 26. Mai 1933.

August Raters.